

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA
FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA



**“Efecto del pH sobre la capacidad de adsorción de arsénico en
agua con óxido de grafeno”**

TRABAJO DE DIPLOMA PRESENTADO POR:

Br. Omar José Duarte Urbina

PARA OPTAR AL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

TUTOR:

Dr. Eddie López Honorato

ASESOR:

M. en C. Léster Javier Espinoza Pérez

Managua, Nicaragua 2016



AGRADECIMIENTOS

Agradezco al ser supremo por protegerme durante todo este tiempo y darme la sabiduría para superar obstáculos y dificultades presentes a lo largo de mi vida.

A CONACYT-México por el financiamiento otorgado para la realización del proyecto (Problemas Nacionales-Proyecto 247080).

A mi tutor de tesis Dr. Eddie López Honorato por darme la oportunidad de desarrollar uno de mis sueños, realizar un trabajo de investigación en el extranjero, guiándome con su valiosa tutoría.

A mi asesor de tesis M. en C. Léster Espinoza Pérez por todas sus gestiones para que este trabajo se realizara en el menor tiempo posible.

A la Universidad Nacional de Ingeniería y la Facultad de Ingeniería Química por brindarme los recursos que me hacían falta para emprender mi viaje.

Al estudiante de maestría Hugo Rodríguez Meléndez y a la estudiante de doctorado Ana Gabriela Navarro por transmitirme conocimientos relacionados con este trabajo.

Al grupo de investigación en energía y agua (GrInAer) por hacerme sentir en familia con todas sus atenciones.

A mis paisanas Junieth Gaitán y Krishna Bräutigam porque sus disposiciones hicieron sentirme que no estaba solo desde antes de llegar al país extranjero.

Gracias a todas las personas que ayudaron directa e indirectamente en la realización de este trabajo.

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a la memoria de mi abuelita María Luisa Mejía que ha cuidado y guiado desde el más allá y ha sido uno de mis motores para ser una persona útil en esta vida.

A mis padres Minerva y Juan Manuel, por todo su apoyo, confianza y sus ejemplos de perseverancia y constancia que me han enseñado a luchar por mis sueños.

A mi hermano Pavel y cuñada Benjania cuyas sus palabras de aliento y consejos han ayudado a mejorar mi vida cotidiana.

A mi hermanita Nadeska y sobrino Matías para que sirva de ejemplo que todo sueño se logra con esfuerzo y dedicación.

A mis amigos quienes con su ayuda, cariño, comprensión y tiempo compartido han sido parte fundamental de mi vida.

RESUMEN

La contaminación de los mantos acuíferos por arsénico es un problema de gran relevancia en Nicaragua que limita el uso de diferentes recursos hídricos. Es por ello que es necesario desarrollar materiales adsorbentes que puedan brindar una solución a este problema de carácter nacional. En este trabajo de investigación se presenta la evaluación del efecto del pH sobre la capacidad de óxido de grafeno (OG) para la remoción de arsénico. El óxido de grafeno fue sintetizado por la ruta de Hummers mejorado y se caracterizó por microscopía electrónica de barrido y transmisión, espectroscopía de infrarrojo, y difracción de rayos X. Por otra parte, las pruebas de adsorción se realizaron en un sistema por lotes, cuya concentración inicial de arsénico fue de 0.2 mg L^{-1} , dosis de adsorbente de 1.25 g L^{-1} y un volumen de solución de 10 mL . La concentración de arsénico de las soluciones se analizó a través de espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente. Este estudio reveló que el OG posee capacidades de adsorción muy bajas comparado con óxidos de grafeno funcionalizado con nanomateriales reportados en la literatura; sin embargo, promete ser un buen adsorbente para especies catiónicas de contaminantes presentes en el agua. Los valores de pH que presentaron las mejores capacidades de adsorción para las especies de As III (0.091 mg g^{-1}) y As V (0.012 mg g^{-1}) fueron a 3 y 7, respectivamente. Se observó que el óxido de grafeno tiene una mayor capacidad de adsorción para As III que para As V.

Palabras claves: Adsorción, pH, Arsénico, Óxido de grafeno.

CONTENIDO

I.	Introducción	1
II.	Objetivos	3
2.1.	Objetivo General	3
2.2.	Objetivos Específicos	3
III.	Marco Teórico.....	4
3.1.	Arsénico	4
3.1.1.	Generalidades.....	4
3.1.2.	Arsénico en agua	4
3.1.3.	Contaminación por arsénico	7
3.1.4.	Riesgos a la salud.....	9
3.1.5.	Regulación de Arsénico	10
3.1.6.	Arsénico en Nicaragua.....	11
3.1.7.	Remediación de la contaminación de arsénico.....	12
3.2.	Adsorción de arsénico	13
3.2.1.	Generalidades.....	13
3.2.2.	Adsorbentes.....	14
3.3.	Óxido de grafeno	16
3.3.1.	Generalidades.....	16
3.3.2.	Estructura	17
3.3.3.	Síntesis	18
IV.	Hipótesis	21
V.	Metodología	22
5.1.	Materiales.....	22
5.2.	Síntesis de óxido de grafeno	22
5.3.	Preparación de soluciones de arsénico.....	22
5.4.	Pruebas de adsorción.....	24
5.5.	Diseño experimental simple	24
5.6.	Equipos y Caracterización.....	25
VI.	Presentación y discusión de resultados.....	26
6.1.	Difracción de Rayos X.....	26

6.2.	Microscopía Electrónica de Barrido	27
6.3.	Microscopía Electrónica de Transmisión	29
6.4.	Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier	30
6.5.	Pruebas de adsorción.....	31
6.6.	Análisis elemental del adsorbente	33
VII.	Conclusiones	34
VIII.	Recomendaciones	35
IX.	Bibliografía	36
X.	Anexos	38
10.1.	Exposición de arsénico	38
10.2.	Países con grandes concentraciones de arsénico	39
10.3.	Técnicas de remediación de arsénico	40
10.4.	Tipos de adsorción	40
10.5.	Modelos estructurales	41
10.6.	Enlace puentes de hidrógeno.....	42
10.7.	Mecanismo de oxidación.....	42
10.8.	Defectos estructurales	43
10.9.	Síntesis de óxido de grafeno	44
10.10.	Distancia interplanar	45
10.11.	Pruebas de adsorción	46

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura piramidal trigonal de arsénico elemental gris. Cada átomo de arsénico comparte sus electrones de valencia con otros tres átomos de arsénico a través de enlaces covalentes (Henke, 2009).....	4
Figura 2. Estructuras de diferentes especies de arsénico presentes en agua (Pal, 2015)	5
Figura 3. Diagrama Eh-pH para el arsénico a 25 °C y 1 bar (Pal, 2015)	6
Figura 4. Especies inorgánicas de arsénico en agua (Ravenscroft et al., 2009) ..	7
Figura 5. Municipios de Nicaragua con las fuentes de agua cuya concentración de arsénico supera el límite nacional de regulación del arsénico en el agua potable (0.01 mg L ⁻¹) (Bundschuh et al., 2012)	12
Figura 6. Modelo de Lerf-Klinowski para la representación de la estructura del óxido de grafeno (Dreyer et al., 2010)	18
Figura 7. Esquema de la exfoliación de óxido de grafito por sonicación	20
Figura 8. Diagrama de flujo de la síntesis de óxido de grafeno	23
Figura 9. Patrones de difracción del grafito, óxido de grafito y óxido de grafeno	26
Figura 10. Imágenes SEM de óxido de grafeno	27
Figura 11. Imágenes SEM de OG. (a) Morfología; (b) Mapeo elemental de C; (c) Mapeo elemental de O	28
Figura 12. Espectro de Energía dispersa de óxido de grafeno	28
Figura 13. Morfología y estructura de óxido de grafeno: (a-b) Imágenes TEM campo claro. (c) Patrón SAED.....	29
Figura 14. Espectro FTIR del óxido de grafeno	30
Figura 15. Efecto del pH sobre la adsorción de arsénico con óxido de grafeno. (a) Capacidad de adsorción; (b) Porcentaje de adsorción	31
Figura 16. Análisis elemental del óxido de grafeno luego del proceso de adsorción	33
Figura 17. Esquema sobre la transferencia de arsénico del suelo y agua hacia los humanos (Singh et al., 2015)	38
Figura 18. Países con acuíferos y cuerpos de agua superficiales con altas concentraciones de arsénico (Kabay et al., 2010).....	39
Figura 19. Técnicas utilizadas en la remoción de arsénico en suelo y agua (Singh et al., 2015).....	40
Figura 20. Tipos de adsorción (Sarkar & Paul, 2016).....	40
Figura 21. Modelos estructurales propuestos para el óxido de grafeno (Galande et al., 2014)	41
Figura 22. Enlaces puentes de hidrógeno formados entre el agua y grupos funcionales oxigenados del OG (Dreyer et al., 2010)	42

Figura 23. Mecanismo del efecto del ácido secundario en la prevención de la sobre-oxidación de dioles vecinales formados en la red sp^2 de carbono durante la síntesis de GO (Galande et al., 2014)	42
Figura 24. Posibles defectos estructurales del OG (Zhao et al., 2014)	43
Figura 25. Síntesis de óxido de grafeno: (a) materiales para la oxidación de grafito (hojuelas de grafito, permanganato de potasio y mezcla de ácidos; en orden de izquierda a derecha); (b-c) Oxidación de grafito; (d-e) Adición de peróxido de hidrógeno; (f) Dilución a pH 1; (g) Material coagulado; (h) Exfoliación; (i) Óxido de grafeno	44
Figura 26. Esquema de preparación de las pruebas de adsorción.....	46
Figura 27. Procedimiento de las pruebas de adsorción: (a) Preparación de las muestras; (b) Agitación por 48 h; (c) Filtro jeringa de polietersulfona; (d) Muestras listas para ser analizadas	47

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Concentraciones de arsénico en el medio ambiente (Pal, 2005).....	9
Tabla 2. Reglamentos y directrices de los niveles de arsénico en los medios ocupacionales, ambientales y biológicos en los Estados Unidos (Henke, 2009) ..	11
Tabla 3. Nivel Máximo de Permisible (NMP) de arsénico para diferentes países (Pal, 2015).....	11
Tabla 4. Métodos para remoción de arsénico en soluciones acuosas (Bryjak, 2016)	13
Tabla 5. Comparación de algunos adsorbentes para remover Arsénico (Bryjak, 2016)	14
Tabla 6. Resumen de métodos de síntesis usados para preparar OG (Gao, 2015)	19
Tabla 7. Arreglo experimental para la evaluación del efecto del pH sobre la capacidad de adsorción de arsénico en agua con óxido de grafeno	24
Tabla 8. Distancia interplanar del grafito, óxido de grafito y óxido de grafeno ...	45
Tabla 9. Efecto del pH sobre la capacidad y porcentaje de adsorción de arsénico con óxido de grafeno	46

LISTA DE ABREVIATURAS

ACGIH	American Conference of Governmental Industrial Hygienists (Conferencia Americana de Higienistas Industriales Gubernamentales)
ADM	ácido dimetilados
AMM	ácido monometilados
As III	especie de arsénico trivalente
As V	especie de arsénico pentavalente
ASTM	American Society for Testing Materials (Sociedad Americana de Pruebas de Materiales)
DA	desorción alcalina
DAM	drenaje ácido de minas
DR	desorción reductiva
Eh	potencial redox
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier)
ICP-AES	Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente)
OG	óxido de grafeno
OMS	Organización Mundial de la Salud (WHO, por sus siglas en inglés)
OS	oxidación de los sulfuros
Ppb	partes por billón
SAED	Selected Area Electron Diffraction (área selecta de difracción de electrones)
SEM	Scanning Electron Microscopy (microscopía electrónica de barrido)
TEM	Transmission Electron Microscopy (microscopía electrónica de transmisión)
u. a	unidades arbitrarias
UNICEF	United Nations International Children's Emergency Fund (fondo internacional de emergencia de las naciones unidas para la infancia)
US-OSHA	United States Occupational Safety and Health Administration (administración de seguridad y salud ocupacional de los EE. UU)
US-EPA	United States Environmental Protection Agency (Agencia de protección del medio ambiente de los EE.UU)
US-FDA	United States Food and Drug Administration (Agencia de alimentos y medicamentos de los EE.UU)
XRD	X-Ray Diffraction (difracción de rayos X)

I. INTRODUCCIÓN

El arsénico (As) se encuentra ampliamente distribuido en la corteza terrestre con una abundancia media de 5 mg Kg^{-1} . Se produce naturalmente en más de 200 formas minerales, de las cuales aproximadamente el 60% son arseniatos, 20% sulfuros y el restante comprende arseniuros, arsenitos, óxidos, silicatos y arsénico elemental. (Garelick, Jones, Dybowska, & Valsami-Jones, 2008)

Los estados de oxidación más comunes de arsénico inorgánico en el agua son arsénico trivalente (As^{+3}), encontrado en aguas subterráneas, y el arsénico pentavalente (As^{+5}) que prevalece en aguas superficiales. El arsénico trivalente es considerado el más tóxico. Estas especies son controladas por la combinación del potencial redox, pH, reacciones de adsorción en la superficie mineral y la actividad microbológica. (Kabay et al., 2010)

La principal fuente natural de arsénico son las rocas sedimentarias y volcánicas. Sin embargo, el ciclo natural del arsénico ha sido alterado por actividades antropogénicas tales como minería, fundición de metales, uso de fertilizantes, pesticidas, conservadores de madera, combustibles fósiles, generación de residuos municipales, actividades militares, efluentes industriales entre otras.

Las principales rutas de exposición del arsénico pueden ser por ingesta, contacto e inhalación, ocasionando afectaciones como alteraciones en la pigmentación de la piel, con efectos secundarios en el sistema nervioso, irritación de los órganos del aparato respiratorio, gastro-intestinal y, en casos extremos, cáncer en la piel, hígado y riñones. Se ha demostrado que el consumo de una cantidad mínima de arsénico es acumulable en huesos, músculos y piel. (Singh, Singh, Parihar, Singh, & Prasad, 2015)

La contaminación por arsénico en acuíferos de agua potable es uno de los peores y más extendidos problemas ambientales que enfrenta actualmente la humanidad. Más de 100 millones de personas podrían estar en riesgos de la utilización de agua subterránea contaminada con arsénico, afectando países como Argentina, Bangladesh, Chile, China, Hungría, India, México, Taiwán, Estados Unidos. Estos poseen aguas subterráneas que tienen contenidos de arsénico mayores de 0.05 mg L^{-1} , superando las directrices de la OMS (1993) de 0.01 mg L^{-1} para el agua potable. (Henke, 2009)

Nicaragua no es una excepción, en 1996 se detectó una contaminación de arsénico en el agua de un pozo artesano de la comunidad El Zapote (municipio de San Isidro) que contenía 1.32 mg L^{-1} . UNICEF (2003) realizó un estudio en agua subterránea (manantiales, pozos perforados, pozos excavados) de 8

localidades; donde el 23% de pozos excavados, 45% de pozos perforados y 20% de manantiales poseen concentraciones de arsénico total superiores a lo establecido por la OMS. Además, se realizaron evaluaciones médicas a la población expuesta en las comunidades de el Zapote (municipio de San Isidro), Kinuma (municipio de la Libertad), y en la Curva y Puertas del Paraíso (municipio de San Pedro del Lóvago); estimando que aproximadamente 55,700 personas están ingiriendo agua contaminada por arsénico en todo el país. (Barragne-Bigot, 2004)

La reducción de los niveles de arsénico en aguas de consumo humano representa uno de los retos ambientales prioritarios a nivel mundial. Existen diferentes técnicas para remover arsénico del agua tales como procesos de membrana (ultrafiltración, nanofiltración, ósmosis inversa), tratamientos electroquímicos (electrodialisis y electrocoagulación), intercambio iónico, entre otros. Sin embargo, la adsorción ha llamado la atención de los investigadores debido a su alta eficiencia, fácil operación y bajo costo; aunque se han encontrado con algunas desventajas como la desactivación de su superficie por presencia de iones competitivos. (Diallo, Fromer, & Jhon, 2014)

Debido a que la adsorción está relacionada con los bordes y propiedades superficiales del material, existe mucho interés en estudiar nanomateriales basados en carbono modificados con compuestos orgánicos u óxidos metálicos, que permitan mejorar su capacidad de adsorción y la eficiencia de separación (Zhang, Dwivedi, Chi, & Wu, 2010).

Siendo el óxido de grafeno el material con una de las áreas superficiales más altas registradas, y que además cuenta con la posibilidad de modificar la concentración de sus sitios activos en su superficie, lo hacen un material altamente útil para su uso en tratamiento de agua. Por otra parte, estudios teóricos y experimentales han demostrado que el óxido de grafeno es utilizado como una matriz de soporte o sustrato para otros nanomateriales brindando mayor estabilidad, pero no se han reportado estudios donde el óxido de grafeno se haya utilizado como único material adsorbente para arsénico.

Por tal razón, en el presente trabajo se evaluó el efecto del pH sobre la capacidad de adsorción de arsénico en agua con óxido de grafeno, brindando información fundamental para entender el comportamiento de este material en solución y su interacción con arsénico

II. OBJETIVOS

2.1. Objetivo General

- Evaluar el efecto del pH sobre la capacidad de adsorción de arsénico en agua con óxido de grafeno.

2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar óxido de grafeno por la ruta de Hummers mejorado.
- Caracterizar óxido de grafeno, antes y después de la adsorción de arsénico, a través de microscopía electrónica de barrido y de transmisión, espectroscopía de infrarrojo y de difracción de rayos X.
- Determinar el efecto del pH y establecer el valor al cual presenta la mejor capacidad de adsorción de arsénico en agua con óxido de grafeno.

III. MARCO TEÓRICO

3.1. Arsénico

3.1.1. Generalidades

Los estados de oxidación más comunes del arsénico son -3, 0, +3, y +5. El arsénico elemental (As^0), posee una forma romboédrica donde cada átomo de arsénico comparte sus electrones de valencia 4p con tres átomos de arsénico vecinos en una estructura pirámide trigonal (Figura 1). El estado de oxidación +3 resulta cuando tres electrones en el orbital 4p son atraídos por enlaces no metálicos, los cuales bajo condiciones naturales usualmente son azufre u oxígeno. Sin embargo, cuando los electrones en ambos orbitales 4s y 4p tienden a asociarse más con enlaces no metálicos, el átomo de arsénico tiene un estado de oxidación +5.

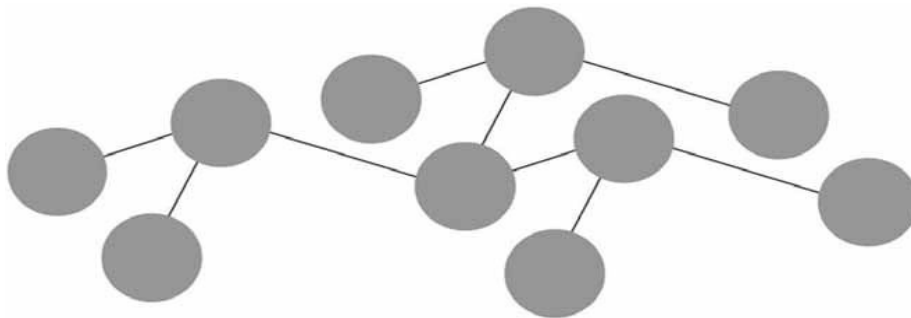


Figura 1. Estructura piramidal trigonal de arsénico elemental gris. Cada átomo de arsénico comparte sus electrones de valencia con otros tres átomos de arsénico a través de enlaces covalentes (Henke, 2009)

A través de los años, los compuestos de arsénico han sido ampliamente utilizados en una variedad de pigmentos, medicamentos, aleaciones, pesticidas, herbicidas, cristalería, líquidos para embalsamar, agentes de guerra química, y como una crema depilatoria en la fabricación de cuero. Además, algunos de los compuestos, tales como trióxido de arsénico (As_2O_3), son venenos tradicionales en homicidio y suicidio. En el siglo XX, se desarrollaron nuevas aplicaciones para el arsénico, incluyendo: promotores del crecimiento para ganado y los complementos alimenticios, medicamentos para el tratamiento de la leucemia, semiconductores y productos de madera. A pesar de sus aplicaciones comerciales han disminuido de manera importante en los países desarrollados en los últimos años, la contaminación por arsénico es aún muy extendida. (Singh, 2015)

3.1.2. Arsénico en agua

En el agua, el arsénico puede existir principalmente en una forma reducida, arsenito, con una valencia de +3; y una forma oxidada, arseniato, con una valencia de +5. Las formas menos convencionales de arsénico (As^0 y As^{-3}) son de menor

importancia en aguas naturales. El arsénico también puede existir en muchas formas orgánicas, de las cuales las más comunes son los ácidos monometilados (AMM) y ácidos dimetilados (ADM), los cuales existen como As (III) y As (V). Sin embargo, estos compuestos orgánicos sólo existen como componentes traza en las aguas naturales, además de ser importantes en el metabolismo vegetal y animal. (Ravenscroft, Brammer, & Richards, 2009). Las estructuras más comunes del arsénico se presentan en la Figura 2.

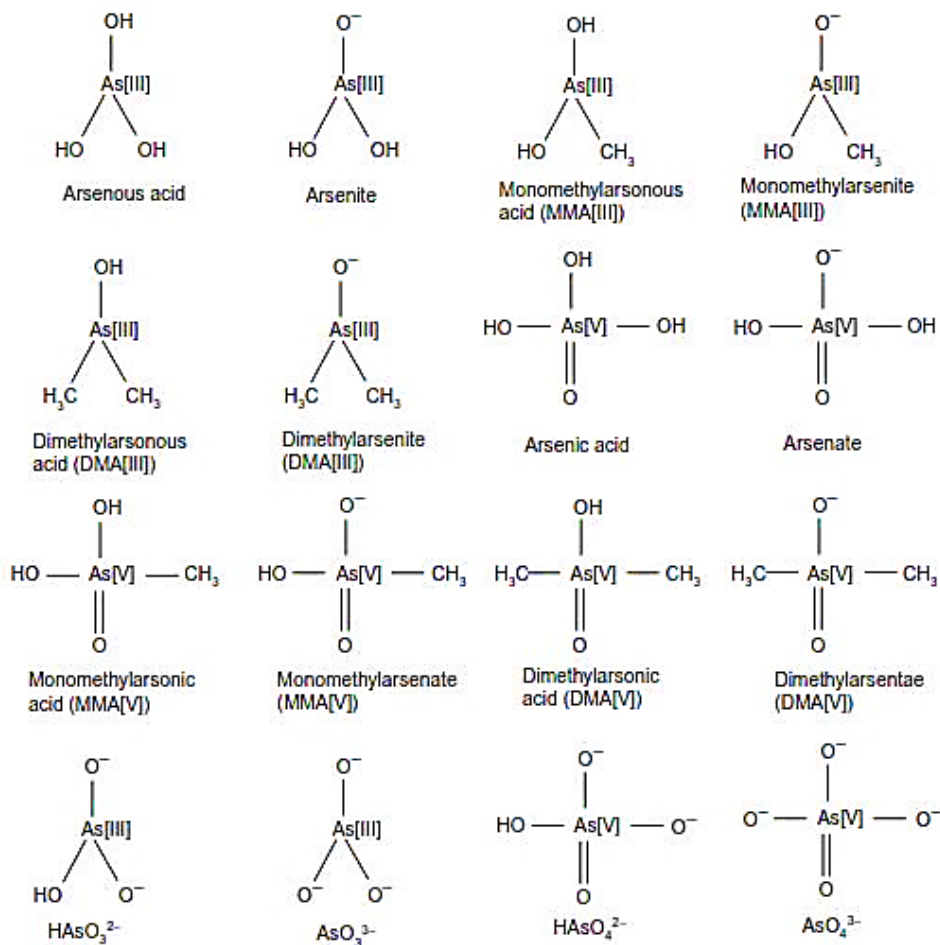


Figura 2. Estructuras de diferentes especies de arsénico presentes en agua (Pal, 2015)

Las especies de arsénico en solución acuosa están controladas por dos factores más importantes, potencial redox (Eh) y pH. La Figura 3 describe las relaciones entre Eh, el pH, y las especies de arsénico acuosas. En condiciones oxidantes, HAsO_4^{2-} domina bajo condiciones de pH alto (>7) mientras que H_3AsO_4 y AsO_4^{2-} predominan en condiciones extremadamente ácidas (<2) y alcalinas (>11), respectivamente. H_2AsO_4^- predomina a pH bajo (<6.9). Por otro lado, bajo condiciones reductoras a un pH de menos de 9.2, las especies no cargadas

H_3AsO_3 predominan. Esto significa que el As (III) se mantiene como una molécula neutral en aguas naturales.

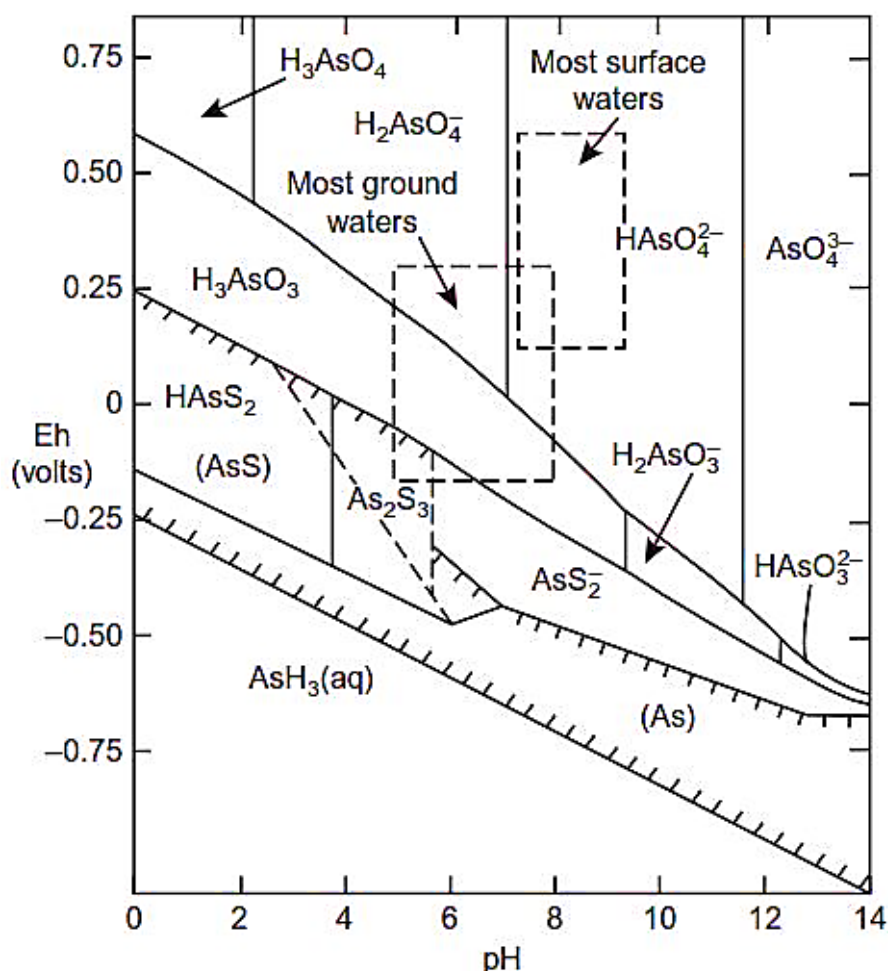


Figura 3. Diagrama Eh-pH para el arsénico a 25 °C y 1 bar (Pal, 2015)

En general, las especies de As (V) son estables bajo condiciones aeróbicas ricas en oxígeno (valor positivo Eh), condiciones características de aguas superficiales. Por otra parte, el As (III), termodinámicamente estable y dominante en condiciones anaeróbicas de reducción moderada, es más probable encontrarlo en agua subterránea (valor negativo Eh). (Pal, 2015)

La variación de la concentración de las diferentes especies de arsénico con respecto al pH se muestra en la Figura 4. La especie H_3AsO_4^0 sólo es importante en aguas muy ácidas, que son raras de forma natural, pero se pueden encontrar en el drenaje ácido de minas. En el rango de pH típico de la mayoría de las aguas naturales (pH 6.5-8.5), es más probable que se presenten las especies H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} .

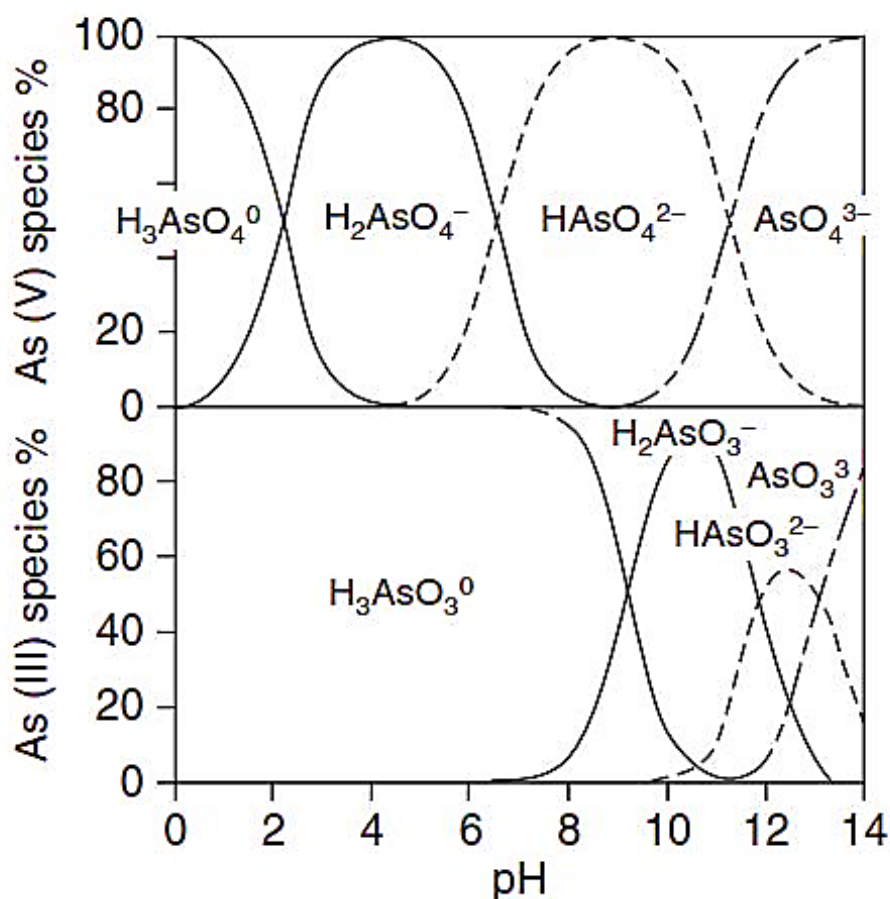


Figura 4. Especies inorgánicas de arsénico en agua (Ravenscroft et al., 2009)

3.1.3. Contaminación por arsénico

La presencia de arsénico en el ambiente se deriva de fuentes naturales y antropogénicas. Muchos procesos naturales contribuyen a las concentraciones ambientales de arsénico, incluyendo pedogénesis, tormentas de polvo, erupciones volcánicas, actividad geotérmica/hidrotermal, y los incendios forestales. (Garelick et al., 2008)

Hay cuatro mecanismos de importancia práctica que causan la contaminación natural por arsénico de aguas naturales. Bajo condiciones alcalinas, el arsénico puede ser desorbido directamente de óxidos y arcillas, a lo que se conoce como desorción alcalina (DA). Alternativamente, en condiciones reductoras, los minerales donde se encuentra el arsénico, se descomponen y disuelven causando que el arsénico sea liberado en solución, lo que se conoce como la disolución reductiva (DR). El tercer mecanismo es la oxidación y descomposición de los minerales de sulfuro que contienen arsénico (oxidación de los sulfuros, OS). El cuarto mecanismo implica la mezcla con aguas geotermales, donde el arsénico

es lixiviado a partir de rocas por el agua caliente, ya sea a gran profundidad o en zonas de actividad volcánica. La evaporación puede aumentar la concentración de arsénico derivado de cualquiera de estos mecanismos, pero no puede dar cuenta de su presencia original en el agua. (Ravenscroft et al., 2009)

Sin embargo, los seres humanos también han contaminado su entorno con arsénico. En minería, la contaminación se produce por la eliminación inadecuada de los desechos ricos en sulfuros; los cuales al estar expuestos al aire y agua de lluvia se oxidan para producir un drenaje ácido de minas (DAM) que contiene altas concentraciones de arsénico. (Frankenberger, 2001)

A nivel mundial, la quema de carbón ha sido la principal influencia antropogénica de arsénico al medio ambiente, ya que algunos carbones contienen altas concentraciones de arsénico. Aunque ahora se han abandonado en gran medida, los pesticidas arsenicales se aplicaban extensamente a los huertos y campos de algodón y arroz, lo que resulta en una seria contaminación del suelo. Además, los compuestos de arseniato de cobre cromado se han usado ampliamente como conservadores de la madera, aunque ahora se está desalentando esta práctica. El arsénico también es movilizado por otras actividades contaminantes tales como vertederos y los derrames de petróleo. Históricamente, el arsénico se ha utilizado como una medicina, y todavía se utiliza en algunos tratamientos contra el cáncer, donde se pueden tolerar los efectos secundarios. (Ravenscroft et al., 2009)

El agua es uno de los principales medios de transporte de arsénico en el medio ambiente. Según la OMS, el nivel de arsénico en aguas naturales, incluyendo el agua de mar, generalmente oscila entre 0.001-0.002 mg L⁻¹. Sin embargo, en las zonas de rocas volcánicas y depósitos de minerales de sulfuro se han reportado niveles altos de 0.012 mg L⁻¹; cerca de fuentes antropogénicas, como la minería y la producción de agroquímicos; y en aguas geotérmicas se han reportado una concentración media de 0.5 mg L⁻¹, máximo 25 mg L⁻¹.

En el aire, las concentraciones de arsénico medidos en zonas remotas o rurales están en el intervalo de 0.02 a 4 ng m⁻³. En las zonas urbanas, se han medido las concentraciones de arsénico de 3-200 ng m⁻³. Sin embargo, concentraciones mucho más elevadas (>1000 ng m⁻³) están presentes en las proximidades de fuentes industriales. En la Tabla 1 se puede observar los rangos de las concentraciones de arsénico en el medio ambiente.

Según Singh et al (2015), verduras, cereales y productos cárnicos también se han reportado como una fuente de exposición al arsénico para los seres humanos. Pescados y carnes son las principales fuentes de ingesta alimentaria de arsénico; niveles que van desde 0.4 hasta 118 mg Kg⁻¹ en pescados y en carne hasta 0.44

mg Kg⁻¹. La ingesta media diaria de arsénico en los alimentos para adultos se ha estimado en el rango de 16.7-129 mg; el rango correspondiente a los lactantes y niños es 1.26 a 15.5 mg (WHO, 2011).

Tabla 1. Concentraciones de arsénico en el medio ambiente (Pal, 2005)

Medio ambiente	Rango de concentración de arsénico
Aire, ng m ⁻³	1.5-53
Ríos, mg L ⁻¹	2x10 ⁻⁴ -0.264
Lagos, mg L ⁻¹	3.8 x10 ⁻⁴ -1
Agua subterránea, mg L ⁻¹	0.001-1
Agua de mar, mg L ⁻¹	1.5 x10 ⁻⁴ -6
Suelo, mg Kg ⁻¹	0.1-1000
Sedimento de río, mg Kg ⁻¹	5-4000
Sedimento de lago, mg Kg ⁻¹	2-300
Roca ígnea, mg Kg ⁻¹	0.3-113
Roca sedimentaria, mg Kg ⁻¹	0.1-490

3.1.4. Riesgos a la salud

La exposición al arsénico puede ser clasificada como la respiratoria, por la ingesta de alimentos o agua, y contacto dérmico (ver anexo 12.1). Las fuentes comunes de exposición al arsénico son los siguientes:

1. Las fuentes Respiratorios/vías suspendidas en el aire:
 - Las emisiones industriales de las centrales eléctricas
 - Combustibles domésticos (especialmente carbón)
 - La fumigación aérea con pesticidas
 - El consumo de cigarrillos
 - Industria de pintura y el papel
2. Vías dérmicas:
 - Aplicación de plaguicidas no aérea
 - Lavado, baño y natación
 - Trabajo en los cuerpos de agua.
 - Contacto con el suelo
 - Efluentes hídricos
3. Ingestión:
 - El agua potable
 - Alimentos
 - Agua de cocción
 - Medicamentos

Los efectos en la salud que resultan de la exposición al arsénico dependen de la dosis, la modalidad, y duración de la exposición, así como la fuente y el tipo de química de arsénico. El arsénico es tóxico después de la ingesta aguda y crónica. Los efectos crónicos producidos por la ingestión de arsénico inorgánico incluyen lesiones de la piel, trastornos del sistema nervioso periférico, anemia y leucopenia, daño hepático, enfermedad circulatoria, y el cáncer. Muchos de estos efectos se han observado en las poblaciones que consumen agua contaminada. (Caussy & Priest, 2008)

En general, hay cuatro etapas reconocidas de arsenicosis o envenenamiento crónico por arsénico: preclínica, clínica, complicaciones y maligna. En la etapa preclínica, el paciente no muestra síntomas, pero el arsénico se puede detectar en muestras de orina o tejido del cuerpo. En el estadio clínico, varios efectos se pueden ver en la piel. Oscurecimiento de la piel (melanosis) es el síntoma más común, a menudo observado en las palmas. Manchas oscuras en el pecho, espalda, e incluso en las extremidades o las encías. El edema (hinchazón de manos y pies) se ve a menudo. El síntoma más grave es la queratosis, o el endurecimiento de la piel en nódulos, a menudo en palmas y plantas. La OMS estima que ésta etapa requiere de 5 a 10 años de exposición al arsénico. En la etapa de complicaciones, los síntomas clínicos se hacen más pronunciados y los órganos internos se ven afectados. La ampliación del hígado, los riñones y el brazo han sido reportados. Algunas investigaciones indican que la conjuntivitis (ojo rojo), la bronquitis y la diabetes pueden estar relacionados con la exposición al arsénico en esta etapa. Los tumores o cánceres (carcinoma) afectan a la piel u otros órganos en la etapa de malignidad. La persona afectada puede desarrollar gangrena o cáncer de piel, pulmón o de vejiga. (Pal, 2015)

La toxicología del arsénico depende de sus estados de oxidación y formas químicas. Mientras que el arsénico inorgánico es más tóxico que el arsénico orgánico, la forma trivalente es más peligrosa que la forma pentavalente. Es decir, la toxicidad de diferentes especies de arsénico varía en este orden: arsenito > arseniato > mono-metil-arseniato (MMA) > di-metil-arseniato (DMA). (Pal, 2015)

3.1.5. Regulación de Arsénico

Los niveles de arsénico se encuentran reguladas en el lugar de trabajo, aire, agua, alimentos, y otros medios (Tabla 2). La exposición al arsénico aguda y crónica a través del agua potable ha sido reportada en muchos países (ver anexo 12.2), especialmente Argentina, Bangladesh, India, México, Mongolia, Tailandia y Taiwán, donde una gran proporción de agua subterránea está contaminada con arsénico a niveles de 0.1 a más de 2 mg L⁻¹.

Tabla 2. Reglamentos y directrices de los niveles de arsénico en los medios ocupacionales, ambientales y biológicos en los Estados Unidos (Henke, 2009)

Medio	Organización	Regulación o directriz	Arsénico
Aire	US OSHA	Límite de exposición permisible	0.01 mg m ⁻³
Agua	US EPA	Nivel máximo de contaminantes en agua potable	0.01 mg L ⁻¹
Agua	US EPA	Criterios de calidad del agua	1.8x10 ⁻⁵ mg L ⁻¹
Alimento	US FDA	Niveles de tolerancia en carne de pollo	0.5-2 mg Kg ⁻¹
Orina	ACGIH	Índice de exposición biológica	0.035 mg L ⁻¹

La fuerte evidencia epidemiológica de carcinogenicidad del arsénico ha obligado a la OMS a reducir el nivel máximo de concentración de éste elemento a 0.01 mg L⁻¹ de un límite anterior de 0.05 mg L⁻¹ en 1993. Sin embargo, el máximo nivel de contaminante prescrita de arsénico en el agua potable varia de un país a otro. En la Tabla 3 se muestra los niveles máximos de arsénico en diferentes países.

Tabla 3. Nivel Máximo de Permisible (NMP) de arsénico para diferentes países (Pal, 2015)

Países/otros	Nivel máximo de contaminante (mg L⁻¹)
WHO/US EPA/ Unión Europea	0.01
Alemania	0.01
Australia	0.007
Francia	0.015
India, Bangladesh, México	0.05

Mientras en los países en desarrollo como Bangladesh, India, China y Taiwán el valor es de 0.05 mg L⁻¹, en los países desarrollados como los Estados Unidos, Alemania y Japón es de 0.01 mg L⁻¹, 0.025 mg L⁻¹ en Canadá y 0.007 mg L⁻¹ en Australia.

3.1.6. Arsénico en Nicaragua

Bundschut et al. (2012) reporta que en Nicaragua se detectó, en mayo de 1996, contaminación de arsénico en las aguas subterráneas de un pozo artesanal de la comunidad El Zapote, en el valle de Sébaco (municipio de San Isidro), que contenían 1.32 mg L⁻¹. El valle de Sébaco es una de las zonas agrícolas más fértiles de Nicaragua, que produce una porción significativa de verduras consumidas por la población del noroeste de Nicaragua y poseer agua contaminada con arsénico representa un grave riesgo para la salud de los consumidores. Posteriormente, la fuente de arsénico se identificó como geogénica

métodos efectivos para reducir las concentraciones de arsénico en soluciones acuosas (ver anexo 12.3). La coagulación/precipitación requiere el uso de instalaciones de gran escala, mientras que el método de ósmosis inversa requiere el uso de membranas caras de mantener y reemplazar, además de emplear grandes cantidades de energía eléctrica. Por otro lado, el método de intercambio iónico utiliza resinas costosas y la eficiencia de remoción de As disminuye a medida que aumenta su concentración. El método de adsorción es el más utilizado en pequeña y gran escala por ser relativamente barato y altamente eficaz para la eliminación de As, pero algunos iones pueden interferir en el proceso de adsorción y se necesita la regeneración del material adsorbente. Cabe destacar que estos métodos requieren el tratamiento de los productos tóxicos generados en la corriente de rechazo.

Tabla 4. Métodos para remoción de arsénico en soluciones acuosas (Bryjak, 2016)

Método	Coagulación/ precipitación	Osmosis inversa	Intercambio iónico	Alúmina activada	Adsorbentes base hierro
Eficiencia de remoción (%)	90	>95	95	95	<98
Pérdida total de agua (%)	0-5	15-75	1-2	1-2	1-2
Tratamiento de pre- oxidación	Si	Si	Si	Si	Si
Condiciones óptimas	pH 5.5-8.5	Sin partículas	pH 6-9	pH 5.5- 8.3	pH 6-8.5
Costo	Bajo-medio	Alto	Medio	Medio	Medio

3.2. Adsorción de arsénico

3.2.1. Generalidades

El proceso de adsorción consiste en eliminar sustancias en una mezcla gaseosa o en una solución, conocidas como adsorbato, que se difunden y acumulan sobre la superficie de un sólido, conocido como adsorbente. La adsorción puede ser física, si influyen las fuerzas de atracción de Van der Waals, o química si implica interacciones químicas entre las moléculas del soluto con la superficie sólida del adsorbente (ver anexo 12.4). (Pal, 2015)

La eliminación de contaminantes a través de este proceso depende de la temperatura, concentración y pH de la solución, el tiempo de contacto y el tamaño de partículas, además de la presencia de otros iones como fosfato, silicato, carbonato y cationes metálicos que compiten por los sitios de adsorción. (Singh, 2015)

Sin embargo, el factor más influyente en la eliminación de As (III) y As (V) es el pH y se puede explicar mediante las diferentes especies de arsénico que se forman en solución. Por ejemplo, el As (V) en solución por encima de pH 3 está presente en formas aniónicas (AsO_4^{3-} , HAsO_4^{2-} , H_2AsO_4^-) y por lo tanto se puede eliminar eficazmente por hidróxido de hierro unido a la superficie de las zeolitas, que en este rango de pH están presentes como monómeros catiónicos ($\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$). Por otra parte, As (III) está presente como un anión exclusivamente por encima de pH 9 (AsO_3^{3-} , HAsO_3^{2-} , H_2AsO_3^-), mientras que en el intervalo de pH 6 a 9 solamente se disocia un pequeño porcentaje de H_3AsO_3 . Así, para el tratamiento eficaz de As (III) el pH de la solución debe ser superior a 7. (Payne, 2005)

3.2.2. Adsorbentes

Un material adsorbente posee como características una gran área superficial, alta porosidad y estabilidad física. En la actualidad, se ha desarrollado materiales inorgánicos, orgánicos y biológicos para la eliminación de arsénico en agua. Muchas veces los materiales adsorbentes como óxido de circonio, óxido de titanio, óxido de hierro, hidróxido de hierro granular, minerales de hierro naturales están revestidos sobre materiales de soporte como carbón activado, zeolitas, piedras pómez, gel de sílice, cemento, alúmina, arcillas, para mejorar su capacidad de adsorber arsénico en solución. En la Tabla 5 se comparan algunos materiales adsorbentes utilizados para remover arsénico en agua.

Tabla 5. Comparación de algunos adsorbentes para remover Arsénico (Bryjak, 2016)

Adsorbente	dosis de adsorbente (g L ⁻¹)	pH	Concentración inicial (mg L ⁻¹)		Capacidad de adsorción (mg g ⁻¹)	
			As (III)	As(V)	As (III)	As(V)
Hidróxido de hierro granular	0.25	7	0.1	0.1	*	3.13-4.57
Carbón activado	-	3	*	4.5	*	0.034
Barro rojo	20	3-7			0.663	0.514
Alúmina activada	6	7	1	*	2.29	*
NZVI/AC*	1	6.5	2	2	18.2	12
GO-ZrO(OH) ₂	0.5	7	2-80	2-80	95.18	84.89
Granular TiO ₂	0.3-1	7	0.4-80	0.4-80	41.4	32.4
Arena recubierta de Hierro y magnesio	20	4.5	*	0.5-10	*	22
Fe ₂ O ₃ :MnO ₂ (3:1)	0.5	4-7	0.2-2	0.2-2	2.89	3.84
Nanopartículas de cobre (II)	1	7	0.5-1	*	1.086	*

Akaganita dopada con Zr	0.1	7	10	10	120	60
Nanocompuestos de Fe ₃ O ₄ -óxido de grafito reducido-MnO ₂	1	4-8	5	5	14.04	12.22
Silicagel dopado con hidróxido de hierro (III)	5	3-10	0.1-1	0.1-1	16.2	17.7

*: hierro cerovalente sobre carbón activado en nanoescala

**: óxido de circonio hidratado con óxido de grafeno

A continuación, se detallan adsorbentes tradicionales como alúmina, basados en hierro y carbón activado; adsorbentes a partir de desechos industriales como carbón activado, barro rojo y cáscara de arroz; y los adsorbentes en nanoescala utilizados en la remoción de arsénico en agua.

➤ Alúmina activada

Es un material granular, poroso que tiene un diámetro típico de 0.3-0.6 mm y una alta área superficial. La capacidad de adsorción de arsénico oscila desde 0.003 hasta 0.112 g g⁻¹ y es sensible al pH. El As V es fuertemente adsorbido en un rango de pH de 5-6, mientras que As III es más adsorbido entre un pH de 8-9. (Singh, 2015)

➤ Adsorbentes a base de hierro

El hidróxido de hierro granular (HFG) se ha utilizado con frecuencia como adsorbente de As y la eficiencia de eliminación fue de 100 % con una capacidad de adsorción de 1.1 mg g⁻¹ para una concentración de equilibrio de 0.01 mg L⁻¹. Por otra parte, el hidróxido hierro soportado sobre gel de sílice posee una alta capacidad de adsorción, 16.2 mg As (III) g⁻¹ y 17.7 mg As (V) g⁻¹, a partir de una solución a pH 6 cuya concentración inicial de 100 mg L⁻¹.

También, los polimorfos de hierro (III) como akaganeíta y lepidocrocita han sido descritos como buenos adsorbentes para As. Con un área superficial de 330 m² g⁻¹, la capacidad de adsorción de akaganeíta es de 60 mg g⁻¹ para As V. Asimismo, la capacidad de adsorción de lepidocrocita para As V es de 25.17 mg g⁻¹ con el área superficial de 103.9 m² g⁻¹. (Singh, 2015)

➤ Carbón activado

El carbón activado es el adsorbente comercial más comúnmente utilizado para la purificación de agua. La remoción de numerosos contaminantes orgánicos es

atribuida a su alta porosidad, gran área superficial, superficie química variable y su alta grado de reactividad superficial. En su forma virgen no posee una alta afinidad para el arsénico (0.034 mg g^{-1}). Sin embargo, cuando se funcionaliza con otros materiales mejora su capacidad de adsorción. Por ejemplo, carbón activado con Fe III presenta una capacidad de adsorción de 3 mg g^{-1} para As V. (Ungureanu, Santos, Boaventura, & Botelho, 2015)

➤ Barro rojo

El barro rojo, un desecho del proceso Bayer de extracción de alúmina a partir de bauxita, puede ser utilizado para eliminar eficazmente especies de As (III) y As (V) a concentraciones iniciales de 2.5 a 30 mg L^{-1} con dosis de 20 g L^{-1} y pH de 9.5 y 3.2 , respectivamente.

➤ Cáscara de arroz

La cáscara de arroz no tratada, subproducto de la industria arroceras, puede eliminar As en casi un 100% de una solución de concentración inicial de 100 mg L^{-1} , a un pH de 6 y dosis de adsorbente de 6 g L^{-1} . (Pal, 2015)

➤ Nanopartículas

Nanopartículas de óxido de circonio hidratado ($\text{ZrO}(\text{OH})_2$) con óxido de grafeno se utilizó para eliminar As en agua potable, cuya capacidad de adsorción a partir del modelo de Langmuir es 95.15 y 84.89 mg g^{-1} para As (III) y As (V) respectivamente; siendo 3.54 y 4.64 veces mayor a las capacidades de adsorción de $\text{ZrO}(\text{OH})_2$.

Por otra parte, el óxido de grafeno modificado con nanopartículas de Fe_3O_4 y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ posee capacidades de adsorción de 14.04 y 12.22 mg g^{-1} de As (III) y As (V). Además, se reporta que la capacidad de adsorción no influye significativamente el pH para As (III), mientras para el As (V) la capacidad de adsorción disminuye (aprox. 25%) por el aumento del pH en el rango de 2 - 10 . Sin embargo, a valores más alto de pH 10 , las capacidades de adsorción disminuyen considerablemente para las dos especies. (Bryjak, 2016)

3.3. Óxido de grafeno

3.3.1. Generalidades

El óxido de grafeno es una estructura atómica de dos dimensiones con átomos de carbono arreglados en forma hexagonal con una variedad de defectos, incluidos la existencia de varios grupos funcionales oxigenados en sus planos basales y en sus bordes. Esto resulta en una estructura híbrida que comprende una mezcla de átomos de carbono sp^2/sp^3 hibridizado. El óxido de grafeno puede sintetizarse por

la oxidación del grafito en óxido de grafito, seguido de la exfoliación del óxido de grafito. La formación de grupos funcionales oxigenados en el óxido de grafito hace que sean más fáciles para exfoliar en monocapas de OG por simple agitación o sonicación suave. (Krishnamoorthy, Veerapandian, Yun, & Kim, 2013)

La mayor parte de las propiedades sobresalientes de OG surgen de su estructura electrónica híbrida, ya que contiene tanto los enlaces π de carbono sp^2 como enlaces σ de carbono sp^3 . La formación de orbitales híbridos sp^3 se debe a la reacción de oxidación que resulta en la decoración de diferentes tipos de grupos funcionales tales como grupos hidroxilo, epoxi, carbonilo y carboxilo. La presencia de estos grupos funcionales oxigenados reduce la conductividad del OG, pero permiten que sea suspendido en soluciones acuosas y que sea lábil a una variedad de reacciones químicas, que se puede usar para controlar sus propiedades físicas. (Galande et al., 2014)

La relación sp^2/sp^3 en OG se puede ajustar variando el grado de oxidación usando reactivos químicos. OG con varias proporciones de dominios sp^2/sp^3 puede proporcionar propiedades que pueden ser útiles para hacer varias mejoras en el desarrollo de aplicaciones de investigación basada en el grafeno como biosensores, súper condensadores y dispositivos optoelectrónicos (Krishnamoorthy et al., 2013). Además, se puede preparar en grandes cantidades (toneladas), lo que es difícil lograr con otros nanomateriales que no son de carbono. (Dikin et al., 2007)

3.3.2. Estructura

En base a la caracterización de OG utilizando diversas técnicas, los investigadores han sugerido al menos seis diferentes modelos de su estructura (ver anexo 12.5). A pesar de que la estructura precisa es difícil de alcanzar, los dos modelos más recientes llevan el nombre de Lerf-Klinowski y Décány. (Guerrero-Contreras & Caballero-Briones, 2015)

Ciertamente, el modelo más conocido es el de Lerf y Klinowski (figura 6). Los estudios iniciales realizados por Lerf y sus colaboradores utilizaron resonancia magnética nuclear (RMN) en estado sólido para caracterizar el material. Las características estructurales dominantes presentes en la superficie de OG son los alcoholes y éteres terciarios, muy probablemente 1,2-éteres (es decir, epóxidos). El agua está fuertemente ligado al plano basal del OG a través de interacciones de enlace de hidrógeno con el oxígeno de los grupos funcionales (ver anexo 12.6). Además, indica que los grupos ácido carboxílico estaban presentes en la periferia de las plaquetas de grafeno. (Dreyer, Park, Bielawski, & Ruoff, 2010)

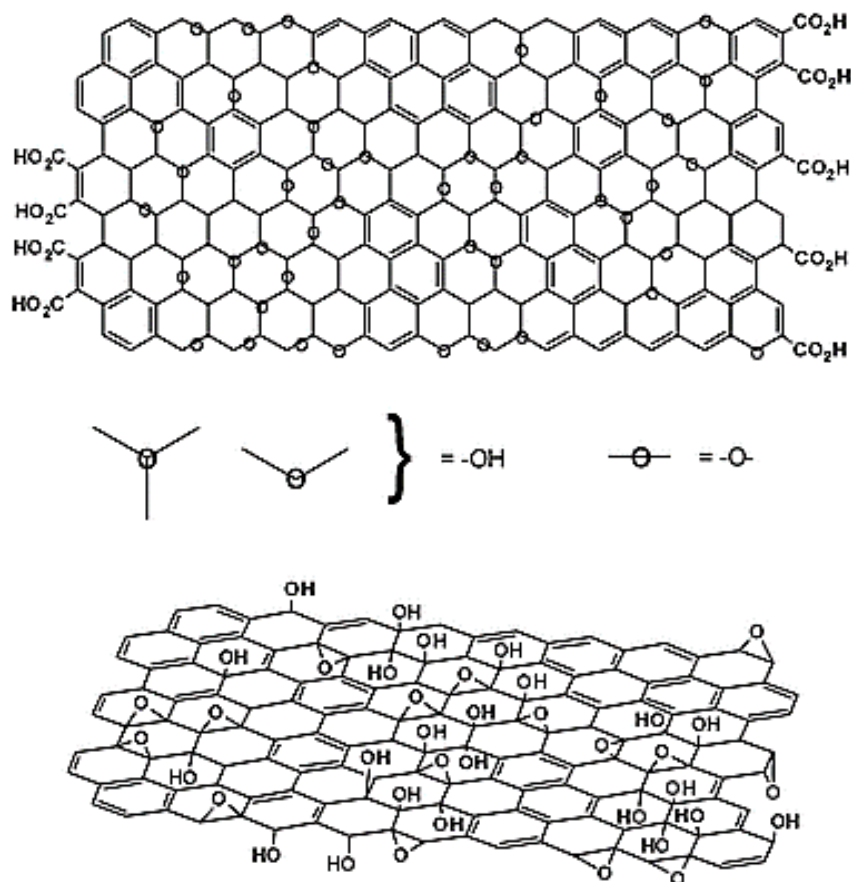


Figura 6. Modelo de Lerf-Klinowski para la representación de la estructura del óxido de grafeno (Dreyer et al., 2010)

3.3.3. Síntesis

La fuente de grafito es un factor importante en la fabricación de OG. Las fuentes comerciales de grafito, a pesar de compartir la misma estructura química idealizada, tienen diferencias drásticas en sus tamaños de partículas, dispersabilidades, reactividades, y especialmente la propensión a la oxidación. Los defectos en las estructuras cristalinas del grafito podrían servir como semilla para la oxidación química. Debido a los defectos inherentes y la complejidad de la estructura, es difícil dilucidar el preciso mecanismo de oxidación en esas reacciones. (Gao, 2015)

Gao (2015) reporta que hasta ahora dos combinaciones de reactivos oxidantes se han usado para oxidar grafito para OG, incluyendo clorato de potasio/ácido nítrico y el permanganato de potasio/ácido sulfúrico (ambos ácidos están en el estado más concentrada). El ácido nítrico reacciona con las estructuras aromáticas de carbono, tales como nanotubos de carbono y los fullerenos, lo que resulta en diversos grupos funcionales oxigenados tales como carboxilos, lactonas, y cetonas, y la liberación de gases tóxicos como NO_2 y N_2O_4 . En cuanto a la

segunda combinación (KMnO_4 y H_2SO_4), el ion permanganato es activado en medio ácido formando heptóxido de dimagnesio, especie más reactiva que ayuda a la oxidación del grafito.

El último ácido que ha sido introducido en la síntesis de OG es el ácido fosfórico, el cual se cree que tiene la ventaja de ofrecer dominios más intactos de carbono sp^2 en el plano basal del producto final, por medio de la formación de anillos fosfóricos que previenen la oxidación adicional de los dioles (ver anexo 12.7).

En términos generales, Brodie, Staudenmaier, Hummers y Tour son los mejores métodos para producir óxido de grafito a partir de grafito (ver tabla 6). Sin embargo, tanto la ruta propuesta por Brodie y Staudenmaier generan gas ClO_2 , que debe ser manipulado con precaución debido a su alta toxicidad y inflamabilidad. Afortunadamente, este inconveniente puede ser eliminado por el método Hummers, que tiene un tiempo de reacción relativamente más corto y donde está ausente la formación de ClO_2 . Hoy en día, el método Hummers ha sido ampliamente utilizado, con un inconveniente todavía, la posible contaminación de la muestra por iones permanganato en exceso (Zhao, Liu, & Li, 2014). En 2010, un nuevo método fue presentado por el grupo de Tour en la Universidad Rice, que evita el uso de nitrato de sodio, incrementa la concentración de permanganato de potasio y uso de ácido fosfórico. (Marcano et al., 2010)

La purificación en la síntesis de OG es un paso tedioso por todos los protocolos que requieren diferentes etapas de lavado, filtración, centrifugación y diálisis; pero de gran relevancia ya que se ha reportado que OG contaminado con sales de potasio que puede ser altamente inflamable. La expansión de volumen y la gelificación del GO observado durante el lavado con agua significa un proceso más lento de purificación, y por lo tanto se ha introducido su sustitución por ácido HCl y etanol. (Gao, 2015)

Tabla 6. Resumen de métodos de síntesis usados para preparar OG (Gao, 2015)

Método	Oxidante	Medios de reacción	Relación carbón-oxígeno	Relación Raman I_D/I_G
Staudenmaier	KClO_3	HNO_3 fumante	1.17	0.89
Brodie	KClO_3	$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ Sin HNO_3	- 1.15	- 0.87
Hofman	KClO_3	fumante		
Hummers	$\text{KMnO}_4 + \text{NaNO}_3$	H_2SO_4 concentrado	0.84	0.87
Tour	KMnO_4	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$	0.74	0.85

Una forma convencional de convertir óxido de grafito a GO es por exfoliación mecánica, tal es el caso de la agitación mecánica de óxido de grafito en agua que puede ser bien exfoliada. Por otra parte, la sonicación de óxido de grafito en agua o en medios orgánicos polares, puede exfoliar completamente el óxido de grafito en GO (Nicolosi, Chhowalla, Kanatzidis, Strano, & Coleman, 2013). Cabe resaltar que la sonicación y agitación mecánica pueden combinarse entre sí para exfoliar óxido de grafito con una mejor eficacia que el uso de cualquier método individual. Sin embargo, la sonicación de óxido de grafito en medios orgánicos polar es mucho más rápida en comparación con la agitación mecánica, pero tiene la desventaja de causar un daño sustancial al producto final (ver anexo 12.8). La Figura 7 muestra esquemáticamente la exfoliación mecánica de óxido de grafito mediante ultrasonidos.(Zhao et al., 2014)

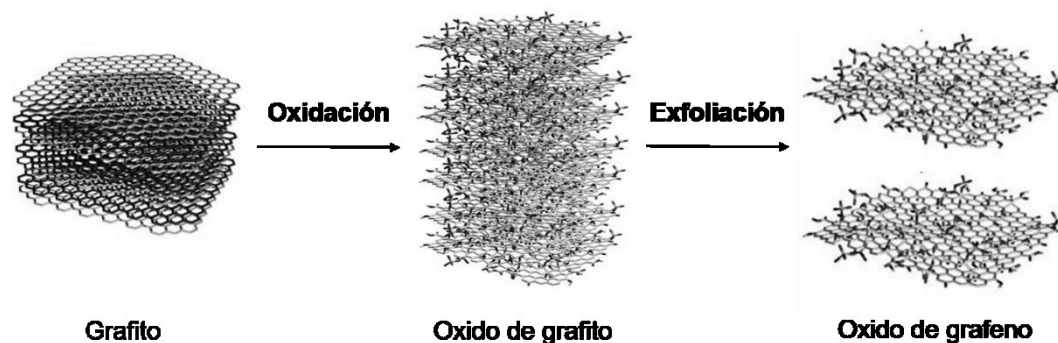


Figura 7. Esquema de la exfoliación de óxido de grafito por sonicación

IV. HIPÓTESIS

Las características del óxido de grafeno, como gran área superficial y abundantes grupos funcionales oxigenados, permiten que sea buen adsorbente para arsénico.

V. METODOLOGÍA

5.1. Materiales

Para la síntesis de óxido de grafeno se utilizó grafito en hojuelas (Sigma Aldrich), H_2SO_4 concentrado al 95 % (Macron), H_3PO_4 concentrado al 85 % (J. T. Baker), KMnO_4 en polvo con pureza de 99 % (Sigma Aldrich), H_2O_2 al 30 % (Faga Lab), HCl al 37 % (Faga Lab), éter etílico al 99 % (Faga Lab) y etanol al 98 % (Jalmex).

Para la preparación de soluciones estándar de arsénico se utilizó As_2O_3 de 99 % de pureza y $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ de 97 % de pureza, ambos de Sigma Aldrich.

5.2. Síntesis de óxido de grafeno

La síntesis de óxido de grafeno se realizó por el método de Hummers mejorado, reportado por Marcano et al. (2010).

Este método consiste en añadir una mezcla concentrada de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ 9:1 (180:20 mL) a una mezcla de grafito en escama (1.5 g) y KMnO_4 (9 g). Se calentó la reacción a 50 °C y se agitó durante 24 h. La reacción se enfrió en un baño frío adicionando gradualmente H_2O_2 al 30% (1.5 mL). Se diluyó la solución con agua desionizada hasta alcanzar un valor de pH 1. La mezcla se centrifugó (4.000 rpm durante 4 h), y el sobrenadante se desechó. El material sólido restante se lavó sucesivamente con 100 mL de agua desionizada, 100 mL de HCl al 30%, y 100 mL de etanol por duplicado para cada lavado. Luego del extendido proceso de múltiples de lavados, el material fue coagulado con 100 mL de éter etílico, se separó por centrifugación y se secó. Posteriormente, se preparó una suspensión óxido de grafeno-etanol de 3 mg mL^{-1} y se exfolió en ultrasonido (1 h) en lotes de 20 mL. La solución exfoliada fue secada. En la Figura 8 se observa el diagrama del flujo de la síntesis descrita anteriormente. (ver anexo 12.9)

5.3. Preparación de soluciones de arsénico

Las soluciones de arsénico se prepararon siguiendo lo establecido en la norma ASTM D2972-15.

➤ Solución stock de arsénico

Se disolvió 1.320 g de As_2O_3 , previamente secados a 110 °C durante 2 h, en 10 mL de una solución de NaOH con una concentración de 420 g/L. Finalmente la solución resultante se aforó a 1 L con agua desionizada. Para la solución de As_2O_5 se repitió el proceso anterior, pero con 1.534 g de esta sustancia. La concentración de las soluciones es 1 g L^{-1} .

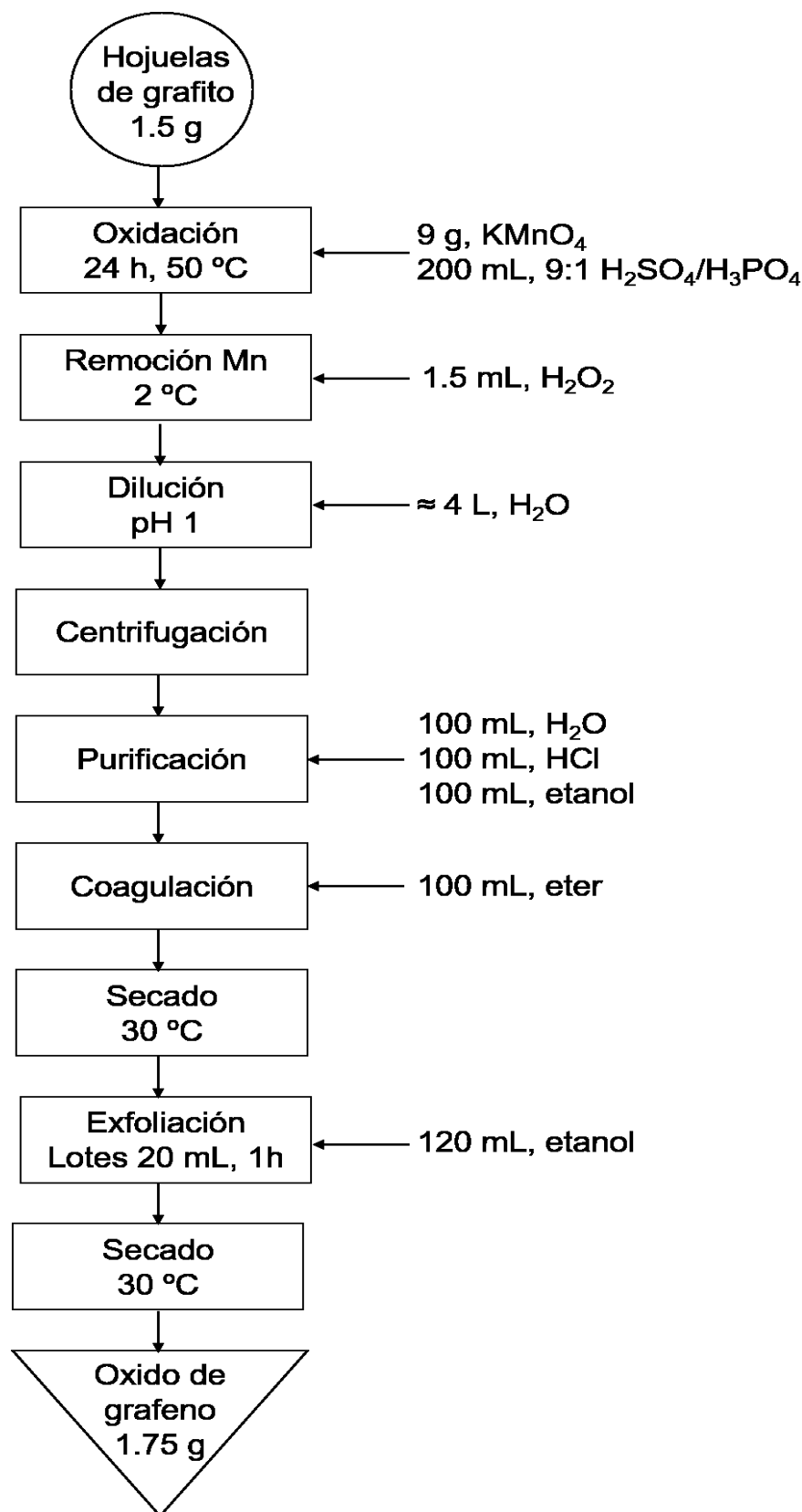


Figura 8. Diagrama de flujo de la síntesis de óxido de grafeno

➤ Solución intermedia de arsénico

Se preparó una solución de As_2O_3 con una concentración de 0.01 g L^{-1} , tomando una alícuota de la solución stock de arsénico (5 mL) y aforando a 500 mL con agua desionizada. El mismo procedimiento se realizó para la solución de As_2O_5 .

➤ Solución estándar de arsénico

Se preparó una solución de As_2O_3 con una concentración de $5 \times 10^{-4} \text{ mg L}^{-1}$, tomando una alícuota de la solución intermedia de arsénico (25 mL) y aforando a 500 mL con agua desionizada. Se repitió el procedimiento para la solución de As_2O_5 .

Las soluciones preparadas se deben mantener en refrigeración para evitar el proceso de oxidación en el As (III).

5.4. Pruebas de adsorción

Para evaluar el efecto del pH en la adsorción de arsénico con óxido de grafeno, se colocó 7.5 mL de agua desionizada con 12.5 mg de adsorbente en un matraz Erlenmeyer, se dispersó en el ultrasonido, se adicionó 2.5 mL de solución estándar de arsénico (As^{3+} y As^{5+}), se ajustó al pH deseado y se agitó durante 48 h a 25°C (Kremplova et al., 2016). El pH se ajustó a valores de 3, 5, 7, 9 y 11 con soluciones de HCl 0.1 M y NaOH 0.1 M, posteriormente, las muestras se centrifugaron y se filtraron con filtros jeringas de polietersulfona de $0.45 \mu\text{m}$ y $0.2 \mu\text{m}$ de tamaño de poro. El líquido remanente se guardó para ser analizado químicamente, mientras el sólido se secó para ser analizado por técnicas microscópicas. Las pruebas de adsorción se realizaron por triplicado para cada valor de pH. (ver anexo 12.11)

5.5. Diseño experimental simple

Para evaluar el efecto del pH sobre la adsorción de arsénico en agua con óxido de grafeno se utilizó el diseño experimental presente en la tabla 7. Este diseño permite explorar una zona escogida del dominio experimental y encontrar una dirección prometedora para la optimización posterior.

Tabla 7. Arreglo experimental para la evaluación del efecto del pH sobre la capacidad de adsorción de arsénico en agua con óxido de grafeno

pH	As III		As V	
	$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	% adsorción	$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	% adsorción
3	-	-	-	-
5	-	-	-	-
7	-	-	-	-
9	-	-	-	-
11	-	-	-	-

La variable respuesta es la cantidad la capacidad de adsorción y se calcula por la siguiente ecuación:

$$q = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{m} \quad (1)$$

Donde:

q , capacidad de adsorción (mg g^{-1})

C_0 , concentración inicial (mg L^{-1})

C_{eq} , concentración en el equilibrio (mg L^{-1})

V , volumen inicial de la solución (L)

m , masa del absorbente seco (g)

Además, el porcentaje de adsorción se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ adsorción} = \frac{(C_0 - C_{eq})}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

5.6. Equipos y Caracterización

Para la exfoliación ultrasónica se utilizó un ultrasonido SONIC VCX 750 modelo (20kHz, 750W). La morfología microscópica de las muestras fue caracterizada por microscopia de transmisión electrónica (TEM; FEI-TITAN en 300 keV) y microscopia electrónica de barrido (SEM; JEOL-6300F en 20 kV). Las características del óxido de grafeno como grupos funcionales fue medida a través de análisis del espectro infrarrojo por transformadas de Fourier (FT-IR; Nicolet modelo Avatar 360), para el cual se preparó una pastilla de las muestras sólidas con KBr. La estructura cristalina se analizó mediante difracción de rayos X (XRD; Philips X'Pert), con fuente CuK α ($\lambda=0.1540$ nm) en el ángulo 2θ de intervalos de 7-90. La concentración de arsénico en solución fue analizada en un espectrofotómetro de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) marca Thermo Elemental modelo Intrepid II XLS.

VI. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.1. Difracción de Rayos X

La difracción de Rayos X (XRD) proporciona una prueba concluyente con respecto a la modificación en la estructura cristalina del grafito por acción de la reacción de oxidación. En la Figura 9 se presenta el patrón de difracción de grafito, óxido de grafito y óxido de grafeno.

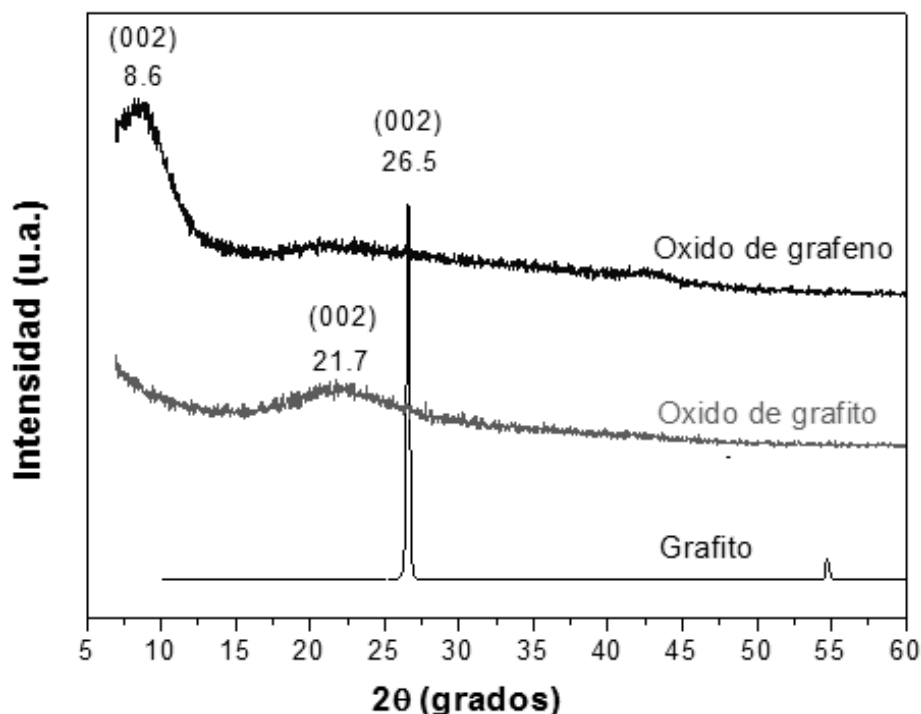


Figura 9. Patrones de difracción del grafito, óxido de grafito y óxido de grafeno

La distancia interplanar d_{002} de los planos de grafito, óxido de grafito y óxido de grafeno se calcula en base a la ley de Bragg (ver anexo 12.10). A simple vista, la diferencia entre los patrones de difracción pone en manifiesto la modificación de la estructura de los materiales luego de la oxidación y exfoliación ultrasónica.

Las hojuelas de grafito exhiben una estructura de alto orden debido al fuerte y agudo pico presente en 26.5° , correspondiendo a una distancia interplanar $d_{002} = 0.336$ nm. Por otro lado, el patrón de difracción del óxido de grafito representa la estructura de un material amorfo, mostrando una banda ancha con mayor intensidad en 21.7° equivalente a una distancia interplanar $d_{002} = 0.409$ nm. El aumento de la distancia interplanar y cambio de la estructura cristalina del grafito a una estructura amorfa del óxido de grafito se evidencia visualmente por el cambio del pico fuerte y agudo a una banda ancha, provocado por la integración de grupos funcionales oxigenados en la reacción de oxidación del grafito.

Sin embargo, el patrón de difracción del óxido de grafeno presenta una banda ancha con mayor intensidad en 8.6° , cuya distancia interplanar d_{002} es 1.03 nm. Este desplazamiento hacia ángulos bajos se debe a la exfoliación ultrasónica, la cual produce vibraciones entre los planos que anulan las interacciones de Van Der Waals y favorecen la ruptura de enlaces puentes de hidrógeno de los grupos funcionales oxigenados con moléculas de agua, originando un material con pocas láminas apiladas y una mayor separación entre sus planos. La presencia de la banda a ángulos menores a 10° se considera como una prueba de la obtención de óxido de grafeno, por lo que el patrón de difracción mostrado en la Figura 9 indica que el procedimiento seguido fue el adecuado para la obtención de óxido de grafeno.

6.2. Microscopía Electrónica de Barrido

En la Figura 10 se observa la morfología de la superficie por medio de un microscopio electrónico de barrido (SEM).

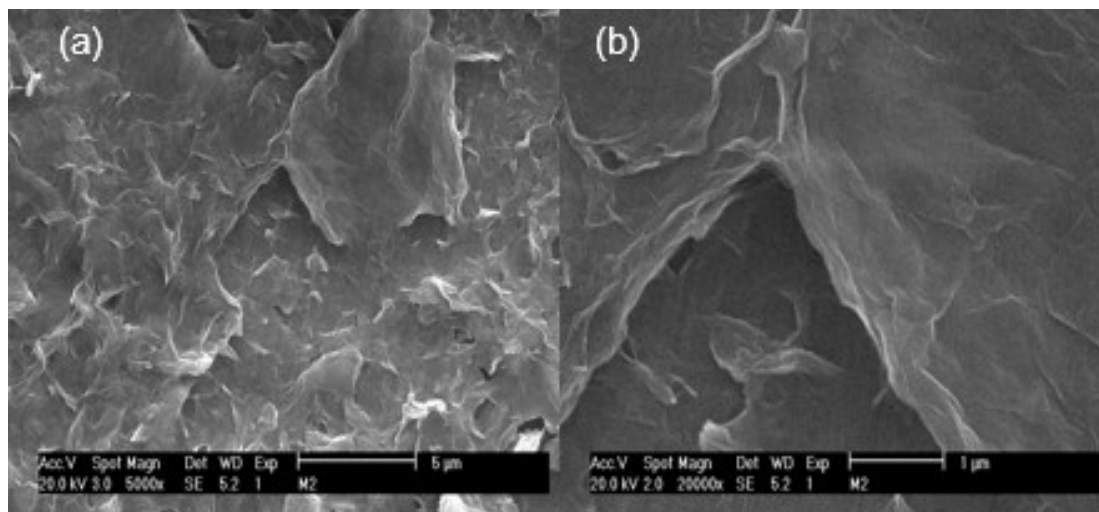


Figura 10. Imágenes SEM de óxido de grafeno

Las Figuras 10a y 11a revelan que el OG consiste en láminas agregadas al azar, delgadas, plegadas, arrugadas y con bordes doblados, formando un sólido desordenado. Mientras en la Figura 10b se observa claramente que el espesor del material está formado por pocas láminas apiladas.

Además, con un detector acoplado al microscopio SEM se puede adquirir un espectro de energía dispersa (EDS, por sus siglas en inglés), obteniendo mapas elementales y composición elemental de la muestra. Los mapas elementales confirmaron la presencia de carbono en color rojo (Figura 11b) y oxígeno en color verde (Figura 11c) en la muestra. Por medio de la distribución de los colores observados, se puede deducir que el carbono se encuentra distribuido sobre toda

la muestra de forma homogénea, es decir, sin cambios considerables en la intensidad del color; mientras el oxígeno intensifica un poco su color en los bordes de la muestra.

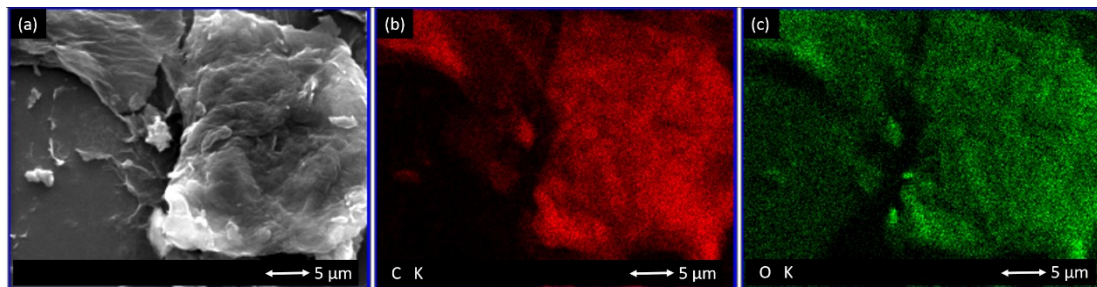


Figura 11. Imágenes SEM de OG. (a) Morfología; (b) Mapeo elemental de C; (c) Mapeo elemental de O

Esto sugiere que los grupos funcionales se encuentran uniformemente distribuidos en la estructura basal del óxido de grafeno, pero con mayor concentración en las orillas del mismo. Considerando la estructura propuesta por Lerf-Klinowski (Figura 7), los mapas elementales se ajustan al modelo estructural.

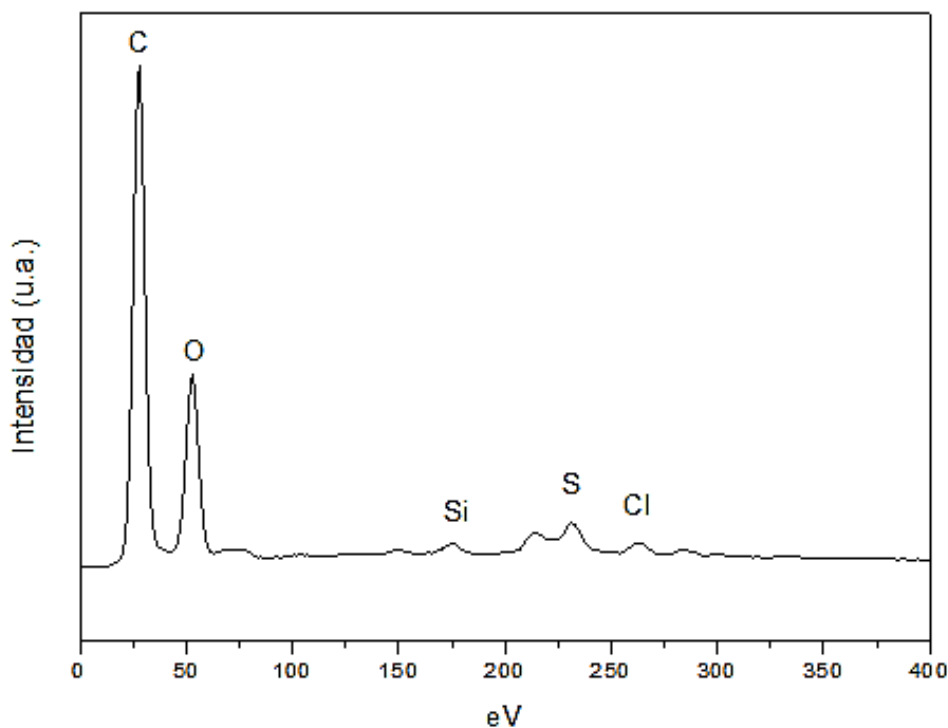


Figura 12. Espectro de energía dispersa de óxido de grafeno

La Figura 12 representa el análisis elemental de una región de la muestra observada en el SEM. El OG sintetizado posee un contenido atómico de carbono

del 71.98 % y de oxígeno del 26.54 %, obteniendo una relación C/O = 2.71, confirmando la oxidación del grafito. Estos dos elementos conforman el 98.52 % de la composición atómica total, mientras porcentaje restante se atribuye a posibles impurezas del material utilizado en el laboratorio y sustancias que no fueron removidas completamente en el proceso de purificación.

6.3. Microscopía Electrónica de Transmisión

La morfología superficial y la naturaleza cristalina del OG sintetizado también fueron analizadas usando un microscopio electrónico de transmisión. La Figura 13 exhibe la microscopía electrónica de transmisión y el patrón de difracción de electrones de un área seleccionada del OG. En esta figura se puede ver que se pudo obtener óxido de grafeno en un sistema multicapa, con áreas aparentemente en monocapas, hasta áreas con aproximadamente 3-5 capas de óxido de grafeno.

En la Figura 13a las regiones más oscuras en la estructura representan una mayor cantidad de láminas apiladas, mientras las regiones más claras están formadas por monocapas. Por otro lado, la Figura 13b muestra que el OG preserva su estructura laminar luego de la reacción de oxidación, posee un espesor de tamaño nanométrico, morfología arrugada y bordes doblados.

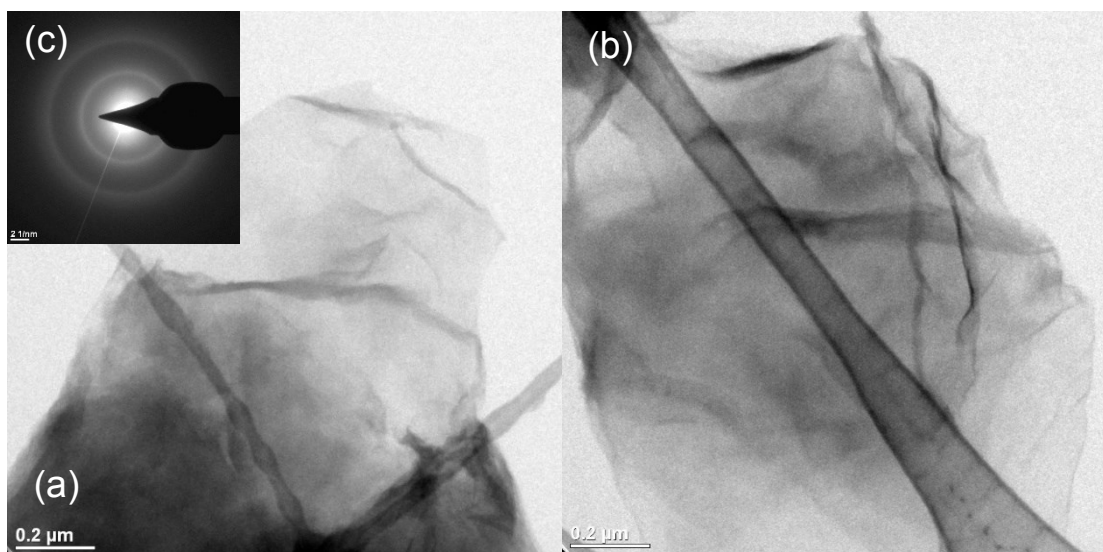


Figura 13. Morfología y estructura de óxido de grafeno: (a-b) Imágenes TEM campo claro; (c) Patrón SAED

El patrón de difracción de electrones de área seleccionada (SAED, por sus siglas en inglés) es una de las herramientas usadas para caracterizar la naturaleza cristalina de materiales. En la Figura 13c se muestra un patrón de anillo indicando una estructura altamente desordenada con alta concentración de defectos. Esta

región amorfa en el OG se debe a la presencia de varios átomos de carbono sp^3 formados durante la reacción de oxidación.

6.4. Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier

Se utilizó espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) para estudiar los diferentes tipos de grupos funcionales formados en el OG. La Figura 14 muestra el espectro FT-IR del OG sintetizado.

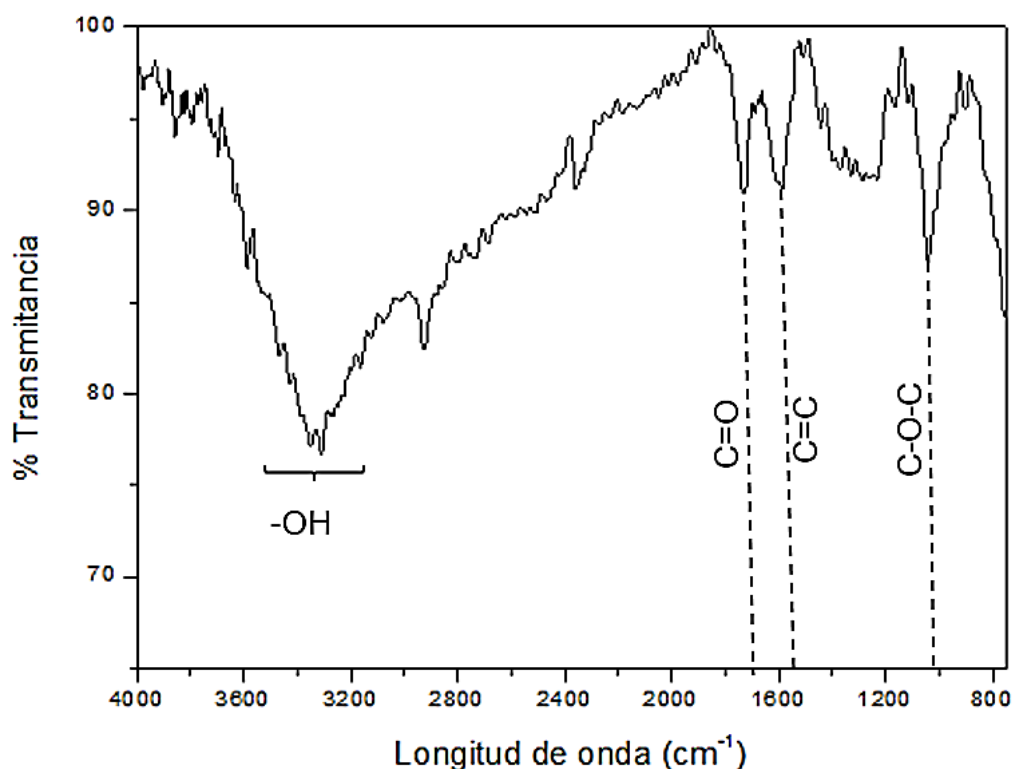


Figura 14. Espectro FT-IR del óxido de grafeno

La muestra de OG presenta una banda de absorción en $3600-3100\text{ cm}^{-1}$ asociado a las vibraciones de estiramiento del grupo funcional $-OH$ y la presencia de agua absorbida sobre la superficie e intercalada entre los planos. Además, se observa un pico a 1730 cm^{-1} para las vibraciones de tensión del grupo funcional carbonilo ($C=O$) y otro pico en 1070 cm^{-1} asociado al grupo epoxi ($C-O-C$). Por otra parte, el pico a 1590 cm^{-1} representa las vibraciones del esqueleto de dominios de grafito sin oxidar formado por enlaces de grupos funcionales aromáticos ($C=C$).

Cabe resaltar que los grupos funcionales del OG confirman en parte el modelo estructural propuesto por Lerf-Klinowski (Figura 7), donde los grupos epoxi e hidroxilo están unidos en los bordes y planos basales mientras los grupos carboxilo se injertan sobre todo en los bordes del OG.

6.5. Pruebas de adsorción

El pH es uno de los parámetros más importante que afectan en la capacidad de adsorción ya que dependiendo de su valor se forman diferentes especies en solución. En la Figura 15 se puede observar el efecto del pH sobre la capacidad y el porcentaje de adsorción de arsénico con óxido de grafeno.

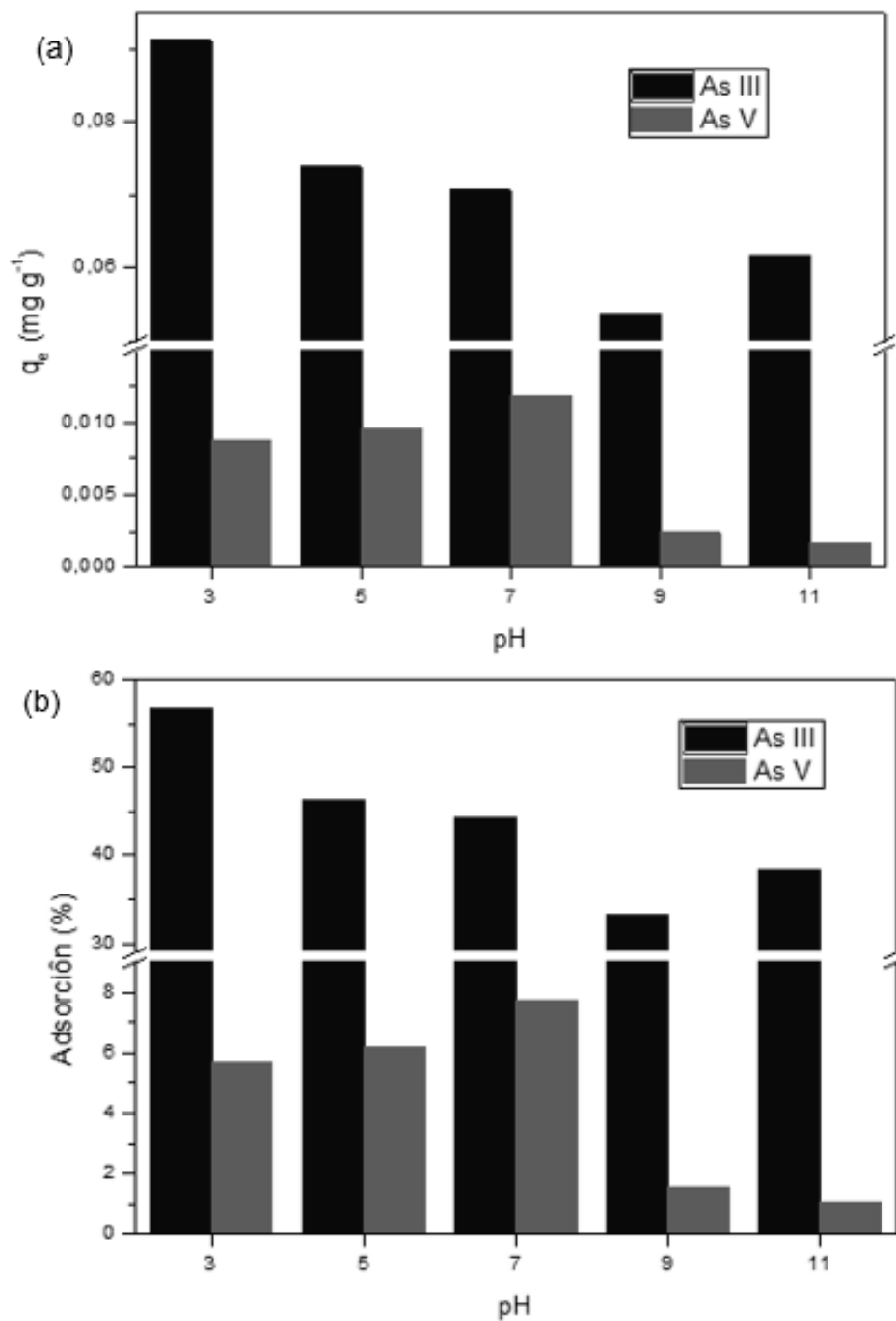


Figura 15. Efecto del pH sobre la adsorción de arsénico con óxido de grafeno.
(a) Capacidad de adsorción; (b) Porcentaje de adsorción

La especie de arsénico más adsorbida fue As III, presentando la mayor capacidad y porcentaje de adsorción a pH 3 con valores de 0.091 mg g^{-1} y 57%, respectivamente. Sin embargo, al aumentar el pH hasta 9 se observa una disminución de la capacidad y porcentaje de adsorción hasta 0.054 mg g^{-1} y 33 %; aumentando a un pH 11, alcanzando valores de 0.062 mg g^{-1} y 38.3 %. En cambio, la especie de As V presenta la mayor capacidad y porcentaje de adsorción a pH 7 con valores de 0.012 mg g^{-1} y 8%, respectivamente. Tomando como referencia pH 7, al disminuir el pH la capacidad y porcentaje de adsorción se reduce hasta 0.009 mg g^{-1} y 5.7 %, pero se reduce más al aumentar el pH alcanzando valores de 0.002 mg g^{-1} y 1 %, respectivamente.

El comportamiento que se observa en las gráficas de la capacidad y porcentaje de adsorción pueden explicarse mediante las interacciones de las cargas de la superficie del adsorbente y las especies de adsorbato.

Para describir la carga superficial del OG se utiliza el parámetro pH_{pzc} (pH de carga cero), cuyo valor es 3.9. Por lo tanto, a un $\text{pH} < 3.9$ la carga superficial del OG es positiva debido a la reacción de protonación ($\equiv\text{SOH} + \text{H}^+ \rightarrow \equiv\text{SOH}_2^+$, donde $\equiv\text{S}$ representa la superficie del OG y $-\text{OH}$ representa los grupos funcionales oxigenados); mientras a un $\text{pH} > 3.9$, la carga superficial del OG es negativa provocado por la reacción de desprotonación ($\equiv\text{SOH} + \text{OH}^- \rightarrow \equiv\text{SO}^- + \text{H}_2\text{O}$).

Por otra parte, las especies de arsénico en función del pH se presentan en la Figura 4. En el rango de pH 3-9, la especie dominante de As III es la molécula neutra de H_3AsO_3^0 y a pH 11 hay una combinación de molécula aniónica de H_2AsO_3^- . En cambio, las especies de As V son aniónicas en el rango del pH en estudio, tal es el caso de H_2SO_4^- (pH 3-7) y HSO_4^{2-} (pH 7-11)

Considerando la mencionado anteriormente, los valores de capacidad de adsorción de arsénico con óxido de grafeno son muy bajos comparados con óxido de grafeno funcionalizado; y se deben a la igualdad de cargas en la superficie del OG y las especies de As. Dicho de otra manera, el OG es un adsorbente promotor para especies catiónicas.

Cabe resaltar que los valores más altos de capacidad de adsorción podrían atribuirse a la formación de complejones superficiales entre el As y las moléculas de los grupos funcionales desprotonados; sin embargo, este mecanismo no se ha comprobado.

6.6. **Análisis elemental del adsorbente** Luego de las pruebas de adsorción, una muestra de OG se analizó por medio de SEM. La Figura 16 presenta el espectro de energía dispersa (EDS), en el cual no se observa una señal de As; atribuido a la poca concentración que se encuentra en el área analizada. Los elementos metálicos como Fe, Cr, Ni, Au, corresponden al sustrato utilizado como soporte en el microscopio y los elementos como Mn, Si y Cl son impurezas residuales de la síntesis.

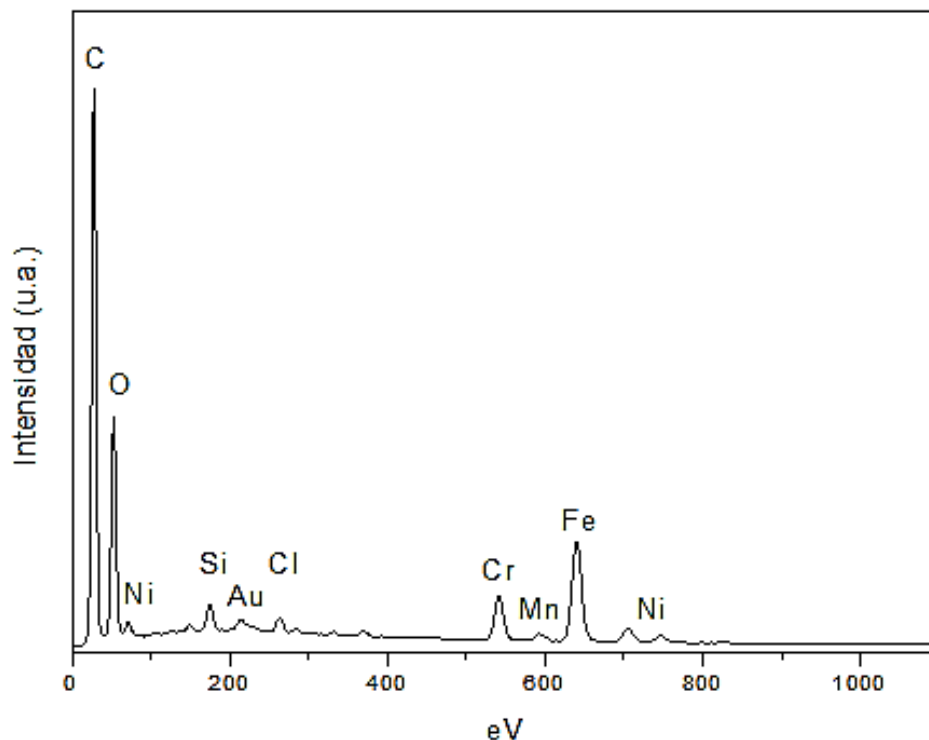


Figura 16. Análisis elemental del óxido de grafeno luego del proceso de adsorción

VII. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos y los objetivos planteados en el presente trabajo, se puede concluir que:

- Se logró sintetizar óxido de grafeno de forma exitosa por la ruta de Hummers mejorado a partir de hojuelas de grafito.
- La técnica de difracción de Rayos X demostró la obtención de un material amorfo con una separación interplanar de aproximadamente 1 nm debido al proceso de oxidación-exfoliación ultrasónica del grafito a óxido de grafeno.
- A través de espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier se determinó cualitativamente la presencia de grupos funcionales oxigenados como epoxi, hidroxilo, carboxilo. Además, por medio de los tres grupos funcionales se puede inferir que el óxido de grafeno está altamente oxidado.
- Por medio de técnicas microscópicas se reveló que la morfología del óxido de grafeno corresponde a nanoláminas delgadas con arrugas y pliegues, compuesto de un 98.5 % de átomos carbono y oxígeno, con una relación C/O de 2.7.
- La capacidad y el porcentaje de adsorción de arsénico con óxido de grafeno son considerablemente menores en comparación con óxido de grafeno funcionalizado con compuestos metálicos. La especie de As III fue la mejor adsorbida a un pH 3. Por otra parte, la especie de As V presentó su más alto valor a pH 7, pero fue 8 veces menos adsorbida que la especie de As III.
- El efecto del pH sobre la capacidad de adsorción no sigue el comportamiento esperado considerando el papel que desempeñan las cargas superficiales del óxido de grafeno y de las especies de arsénico.
- La concentración de arsénico presente en el óxido de grafeno luego de la adsorción es muy pequeña y no puede ser detectada por el SEM.

VIII. RECOMENDACIONES

- Determinar el mecanismo de adsorción de arsénico con óxido de grafeno.
- Realizar cinéticas de adsorción.
- Evaluar el efecto de concentración de adsorbente, temperatura, tiempo de contacto y presencia de otros iones sobre la capacidad de adsorción de arsénico.
- Funcionalizar óxido de grafeno y estudiar la capacidad de adsorción sobre las especies de arsénico en agua.
- Estudiar la capacidad de adsorción con óxido de grafeno sobre especies catiónicas de metales pesados presente en agua.
- Analizar el óxido de grafeno después de la adsorción con otras técnicas para obtener mayor información sobre el posible mecanismo de adsorción.

IX. BIBLIOGRAFIA

Barragne-Bigot, P. (2004). Contribución al estudio de cinco zonas contaminadas naturalmente por Arsénico en Nicaragua. Managua: UNICEF.

Bundschuh, J., Litter, M. I., Parvez, F., Román-Ross, G., Nicolli, H. B., Jean, J.-S., Toujaguez, R. (2012). One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries. *Science of The Total Environment*, 429, 2-35.

Caussy, D., & Priest, N. D. (2008). Introduction to Arsenic Contamination and Health Risk Assessment with Special Reference to Bangladesh *Reviews of Environmental Contamination Volume 197: International Perspectives on Arsenic Pollution and Remediation* (pp. 1-15). New York, NY: Springer New York.

Diallo, M. S., Fromer, N. A., & Jhon, M. S. (2014). *Nanotechnology for Sustainable Development*: Springer International Publishing.

Dikin, D. A., Stankovich, S., Zimney, E. J., Piner, R. D., Dommett, G. H. B., Evmenenko, G., . . . Ruoff, R. S. (2007). Preparation and characterization of graphene oxide paper. *Nature*, 448(7152), 457-460.

Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 39(1), 228-240.

Frankenberger, W. T. (2001). *Environmental Chemistry of Arsenic*: Taylor & Francis.

Galande, C., Gao, W., Mathkar, A., Dattelbaum, A. M., Narayanan, T. N., Mohite, A. D., & Ajayan, P. M. (2014). Science and Engineering of Graphene Oxide. *Particle & Particle Systems Characterization*, 31(6), 619-638.

Gao, W. (2015). *Graphene Oxide: Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications*: Springer International Publishing.

Garelick, H., Jones, H., Dybowska, A., & Valsami-Jones, E. (2008). Arsenic Pollution Sources *Reviews of Environmental Contamination Volume 197: International Perspectives on Arsenic Pollution and Remediation* (pp. 17-60). New York, NY: Springer New York.

Guerrero-Contreras, J., & Caballero-Briones, F. (2015). Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method. *Materials Chemistry and Physics*, 153, 209-220.

Henke, K. (2009). *Arsenic: Environmental Chemistry, Health Threats and Waste Treatment*: Wiley.

Kabay, N., Bundschuh, J., Hendry, B., Bryjak, M., Yoshizuka, K., Bhattacharya, P., & Anac, S. (2010). *The Global Arsenic Problem: Challenges for Safe Water Production*: CRC Press.

Kremplova, M., Richtera, L., Kopel, P., Kensova, R., Blazkova, I., Milosavljevic, V., . . . Kizek, R. (2016). Influence of oxidation stage and exfoliation extent of carbon-based materials on electrochemical detection of As (III). *INTERNATIONAL JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SCIENCE*, 11(2), 1213-1227.

Krishnamoorthy, K., Veerapandian, M., Yun, K., & Kim, S. J. (2013). The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. *Carbon*, 53, 38-49.

Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., . . . Tour, J. M. (2010). Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano*, 4(8), 4806-4814.

Nicolosi, V., Chhowalla, M., Kanatzidis, M. G., Strano, M. S., & Coleman, J. N. (2013). Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science*, 340(6139). doi: 10.1126/science.1226419

Pal, P. (2015). *Groundwater Arsenic Remediation: Treatment Technology and Scale UP*: Elsevier Science.

Ravenscroft, P., Brammer, H., & Richards, K. (2009). *Arsenic Pollution: A Global Synthesis*: Wiley.

Sarkar, A., & Paul, B. (2016). The global menace of arsenic and its conventional remediation-A critical review. *Chemosphere*, 158, 37-49.

Singh, R., Singh, S., Parihar, P., Singh, V. P., & Prasad, S. M. (2015). Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 112, 247-270.

Ungureanu, G., Santos, S., Boaventura, R., & Botelho, C. (2015). Arsenic and antimony in water and wastewater: Overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption. *Journal of Environmental Management*, 151, 326-342.

Zhang, K., Dwivedi, V., Chi, C., & Wu, J. (2010). Graphene oxide/ferric hydroxide composites for efficient arsenate removal from drinking water. *Journal of Hazardous Materials*, 182(1-3), 162-168.

Zhao, J., Liu, L., & Li, F. (2014). *Graphene Oxide: Physics and Applications*: Springer Berlin Heidelberg.

X. ANEXOS

10.1. Exposición de arsénico

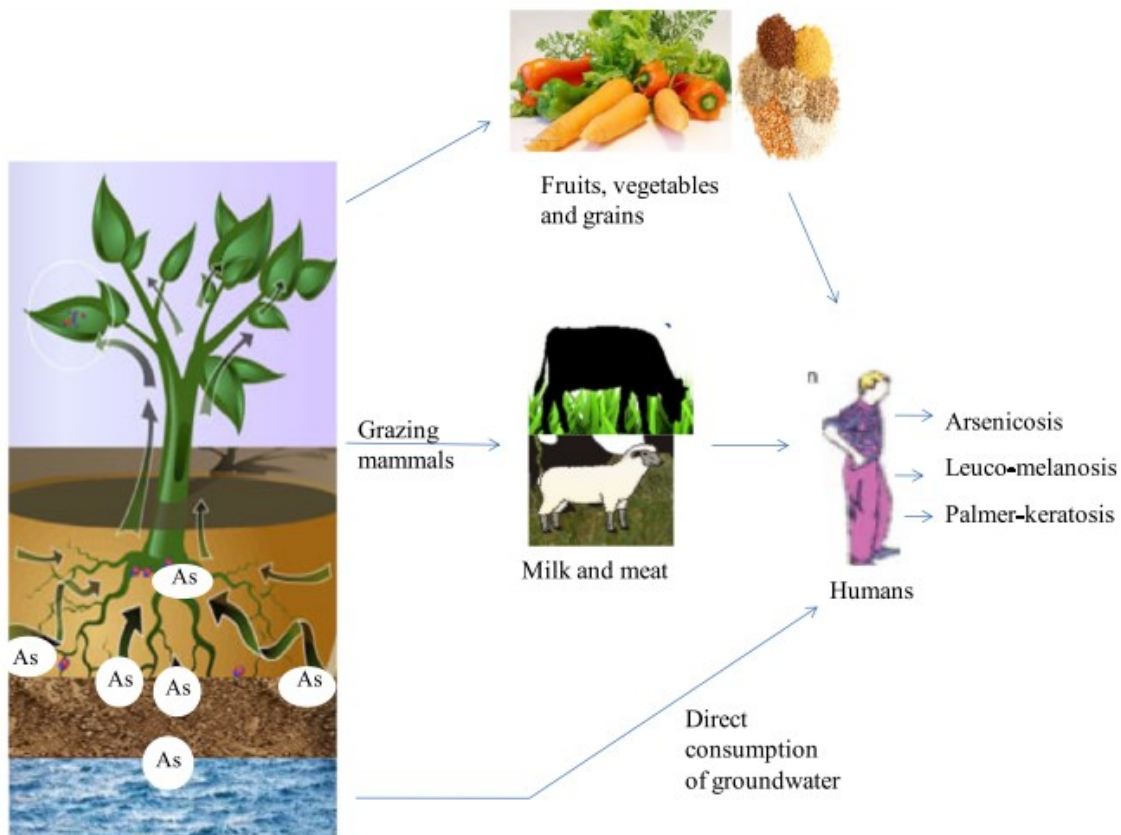


Figura 17. Esquema sobre la transferencia de arsénico del suelo y agua hacia los humanos (Singh et al., 2015)

10.2. Países con grandes concentraciones de arsénico

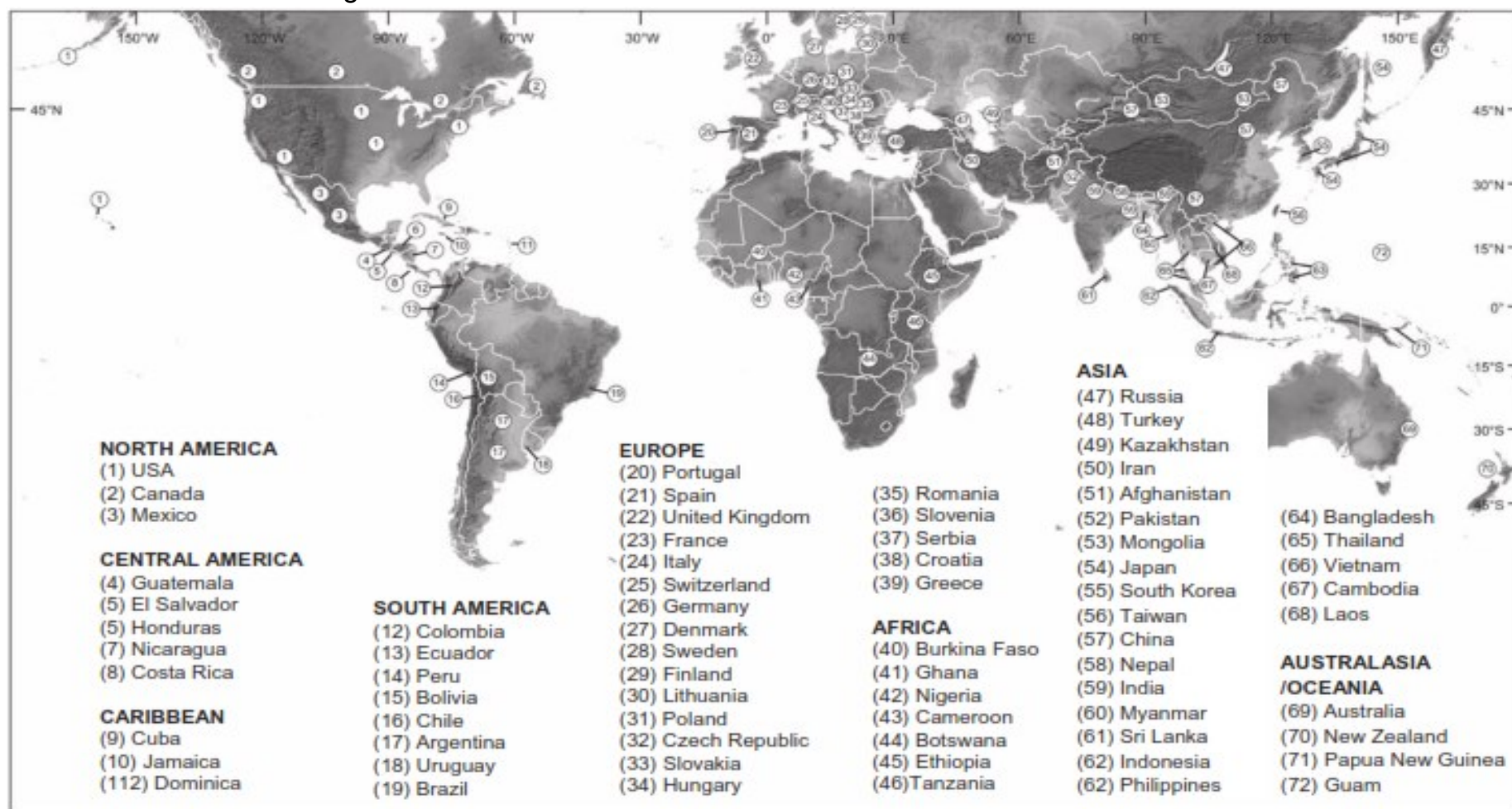


Figura 18. Países con acuíferos y cuerpos de agua superficiales con altas concentraciones de arsénico (Kabay et al., 2010)

10.3. Técnicas de remediación de arsénico

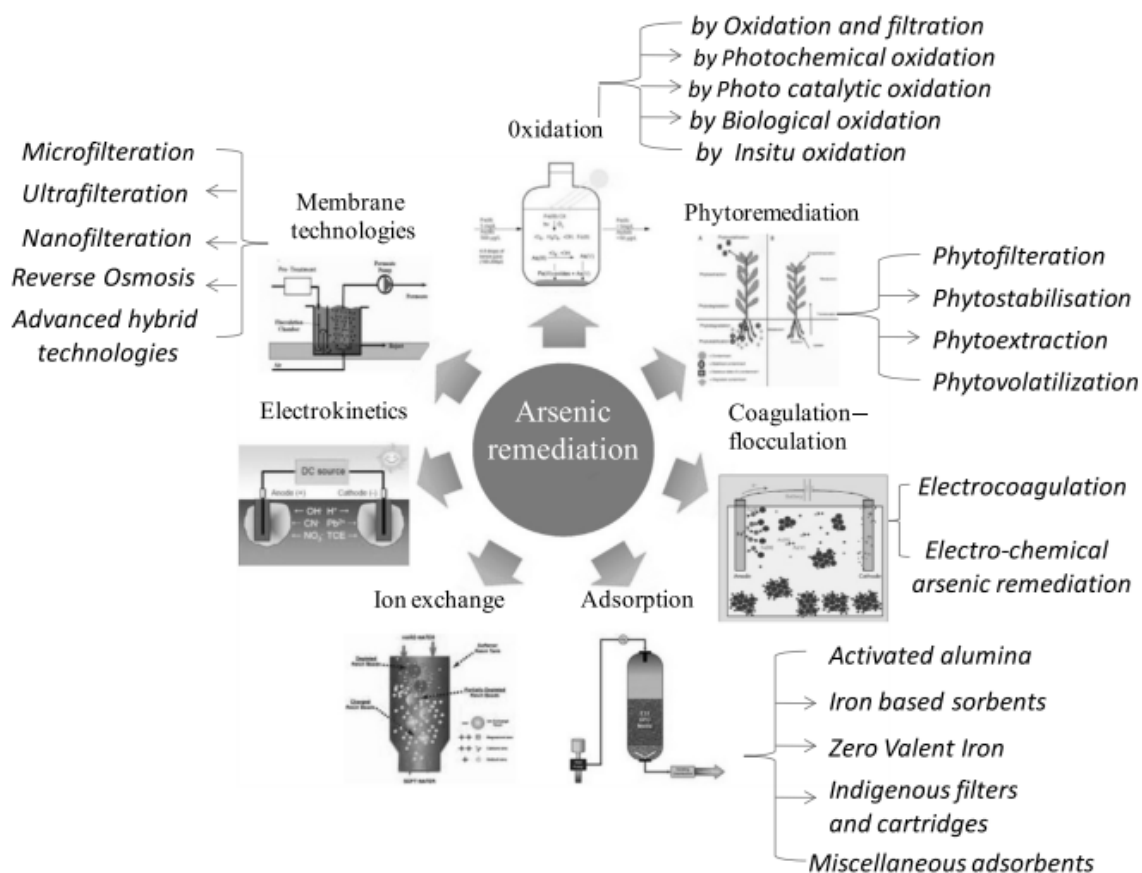


Figura 19. Técnicas utilizadas en la remoción de arsénico en suelo y agua (Singh et al., 2015)

10.4. Tipos de adsorción

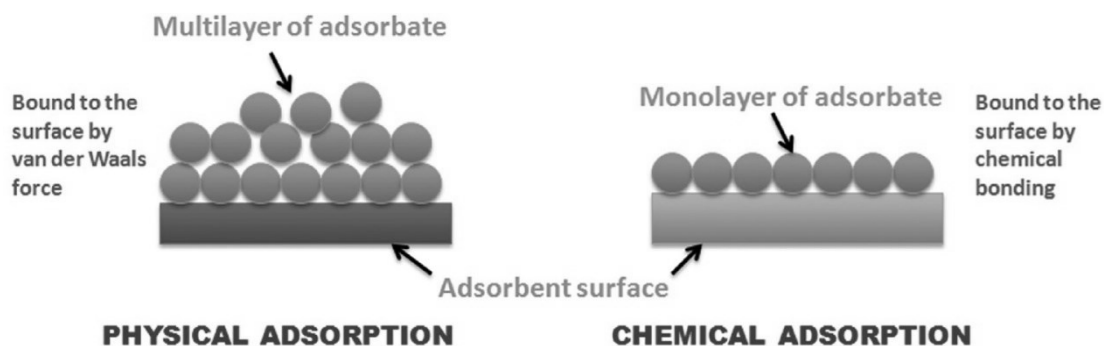


Figura 20. Tipos de adsorción (Sarkar & Paul, 2016)

10.5. Modelos estructurales

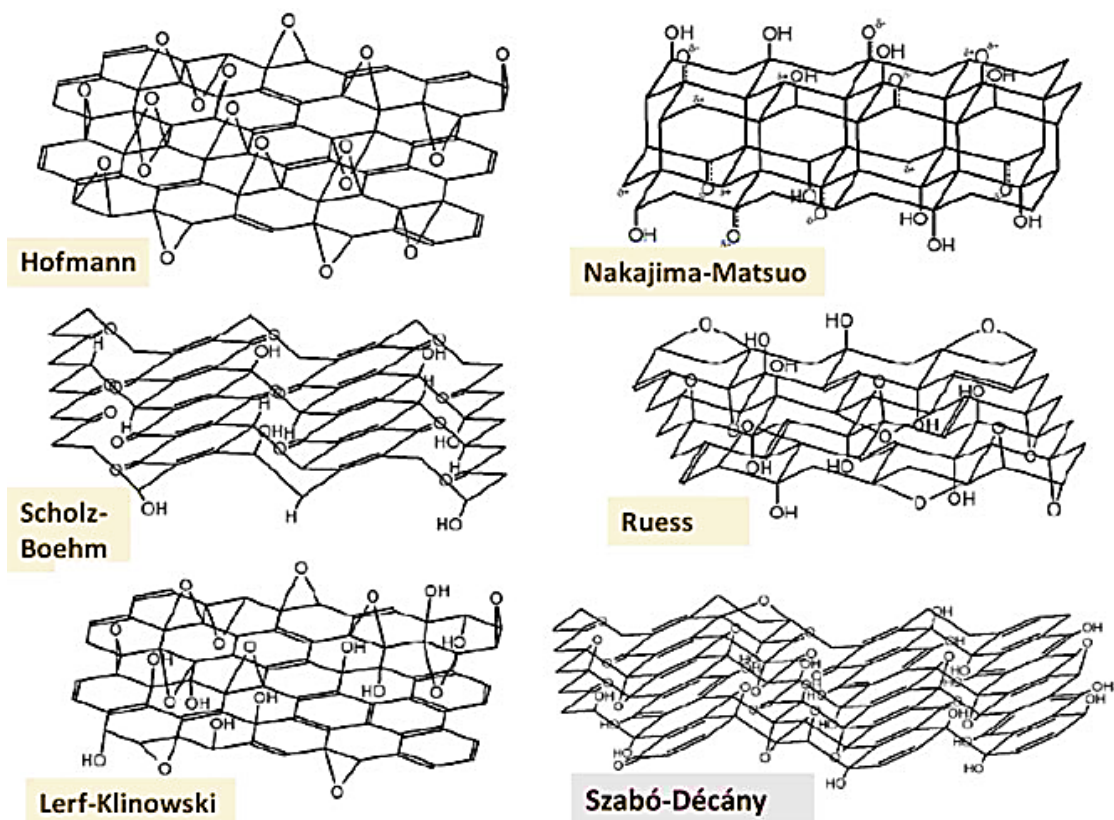


Figura 21. Modelos estructurales propuestos para el óxido de grafeno (Galande et al., 2014)

10.6. Enlace puentes de hidrógeno

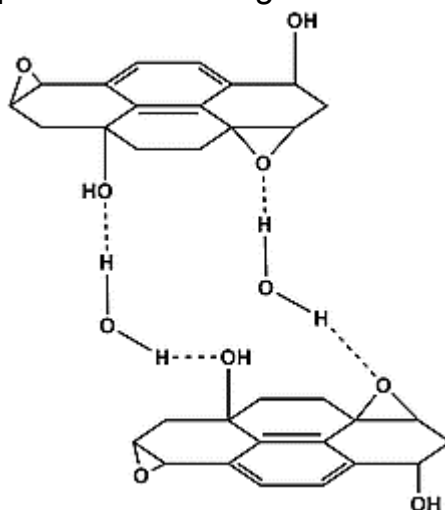


Figura 22. Enlaces puentes de hidrógeno formados entre el agua y grupos funcionales oxigenados del OG (Dreyer et al., 2010)

10.7. Mecanismo de oxidación

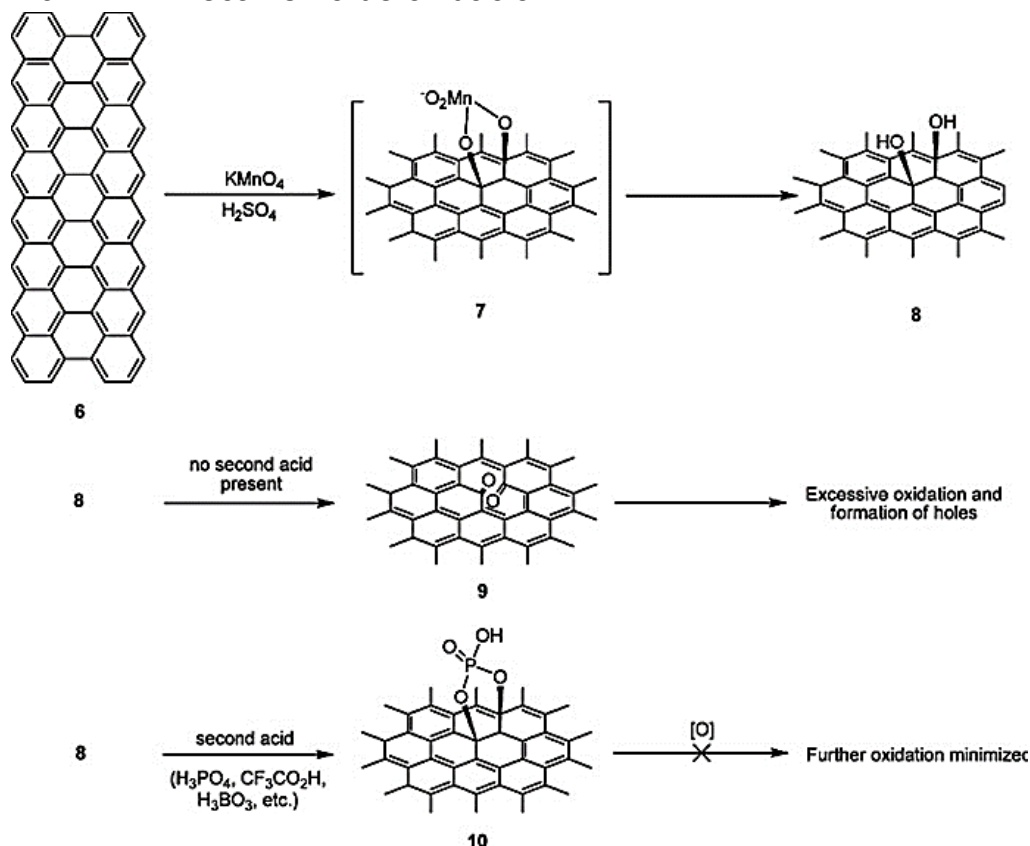


Figura 23. Mecanismo del efecto del ácido secundario en la prevención de la sobre-oxidación de dioles vecinales formados en la red sp^2 de carbono durante la síntesis de GO (Galande et al., 2014)

10.8. Defectos estructurales

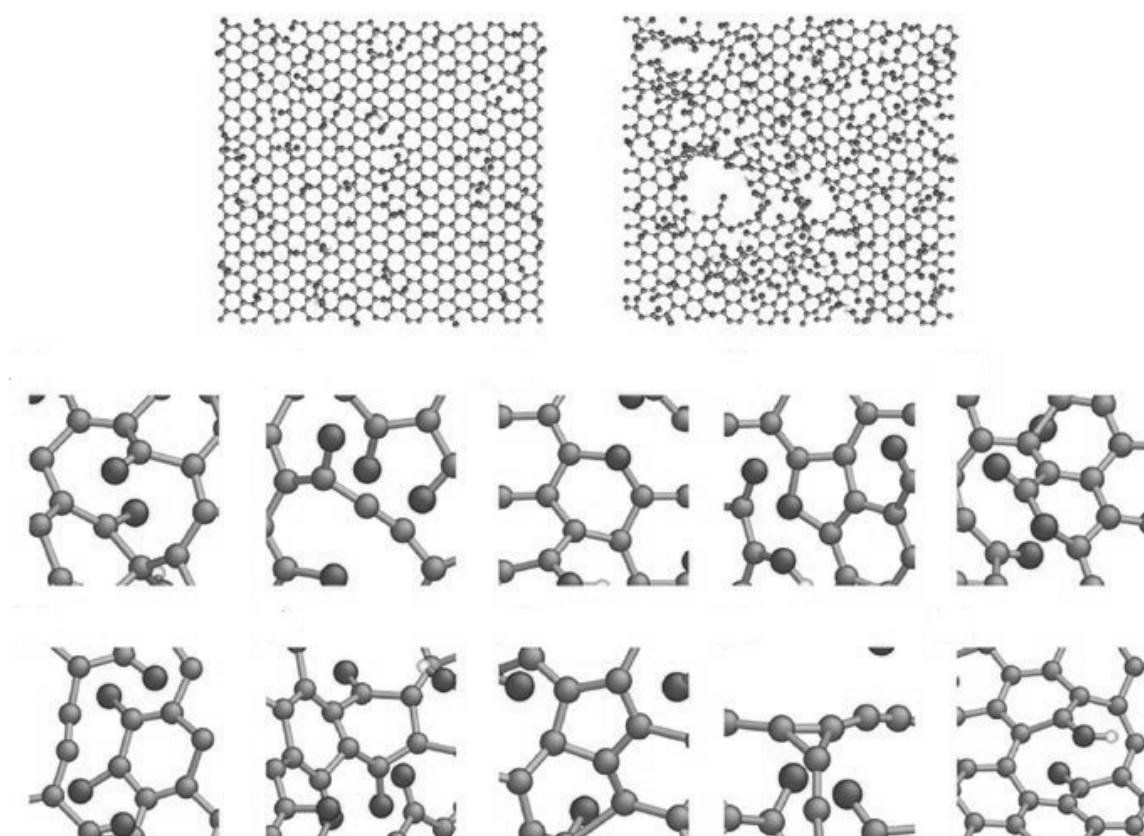


Figura 24. Posibles defectos estructurales del OG (Zhao et al., 2014)

10.9. Síntesis de óxido de grafeno

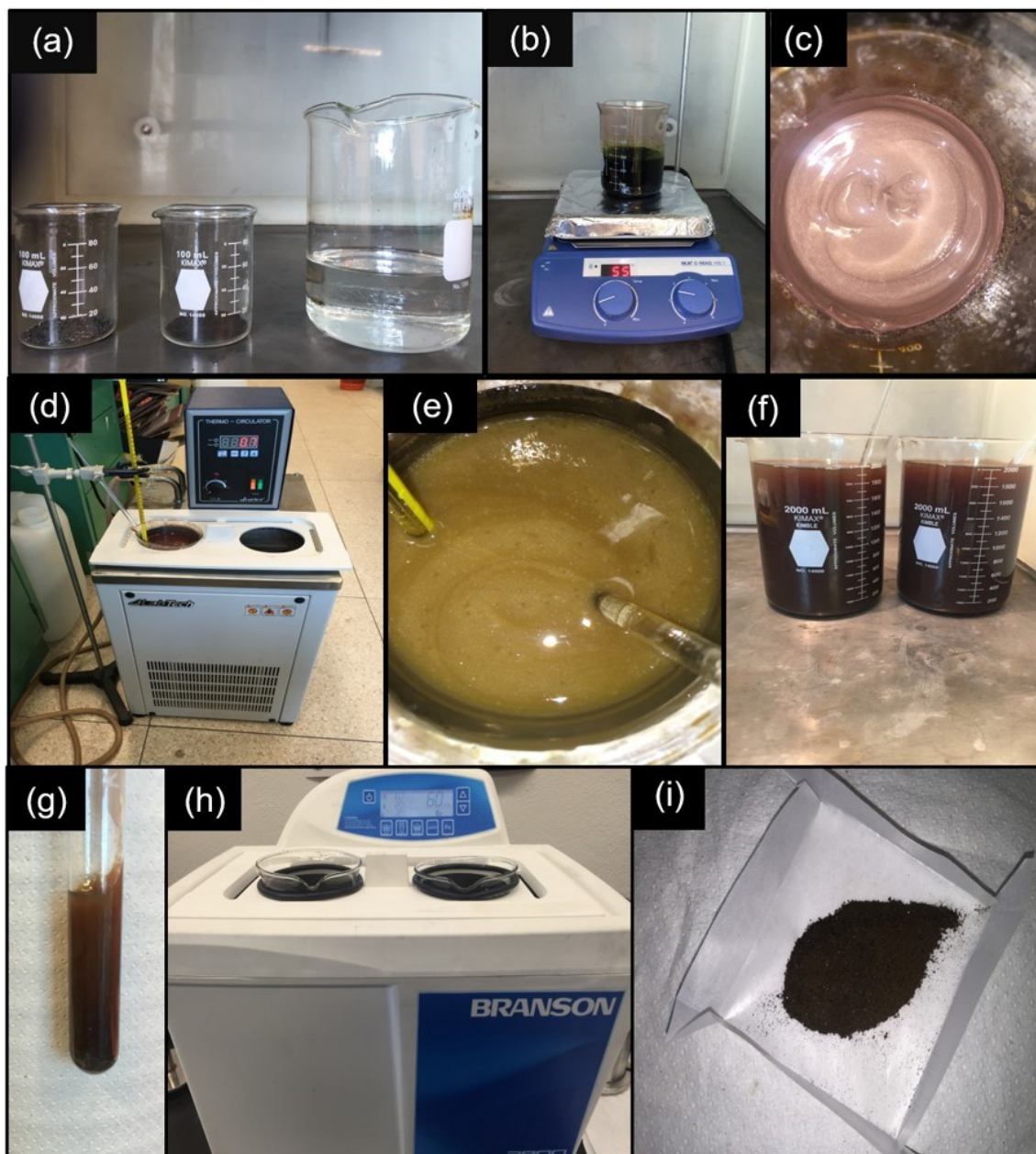


Figura 25. Síntesis de óxido de grafeno: (a) materiales para la oxidación de grafito (hojuelas de grafito, permanganato de potasio y mezcla de ácidos; en orden de izquierda a derecha); (b-c) Oxidación de grafito; (d-e) Adición de peróxido de hidrógeno; (f) Dilución a pH 1; (g) Material coagulado; (h) Exfoliación; (i) Óxido de grafeno

10.10. Distancia interplanar

La distancia interplanar se estima con base a la ecuación de Bragg

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Donde:

d , distancia interplanar (nm)

θ , ángulo de difracción (°)

λ , longitud de onda del rayo X (0.1540 nm)

n , número entero (1)

La tabla 8 resume el cálculo de las distancias interplanares de las hojuelas de grafito utilizadas en la síntesis, del óxido de grafito y óxido de grafeno obtenidos mediante el método de Hummer mejorado.

Tabla 8. Distancia interplanar del grafito, óxido de grafito y óxido de grafeno

Muestra	2θ (°)	d (nm)
Grafito	26.5	0.336
Oxido de grafito	21.7	0.409
Oxido de grafeno	8.6	1.03

10.11. Pruebas de adsorción

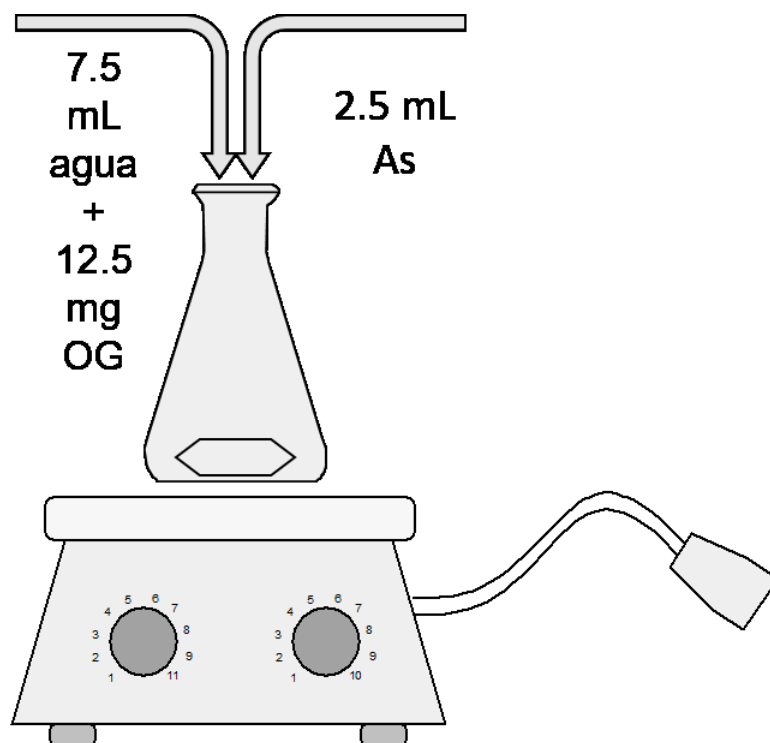


Figura 26. Esquema de preparación de las pruebas de adsorción

Tabla 9. Efecto del pH sobre la capacidad y porcentaje de adsorción de arsénico con óxido de grafeno

pH	As III		As V	
	q_e (mg g ⁻¹)	% adsorción	q_e (mg g ⁻¹)	% adsorción
3	0,091	56,7	0,009	5,7
5	0,074	46,3	0,010	6,2
7	0,071	44,3	0,012	7,7
9	0,054	33,3	0,002	1,5
11	0,062	38,3	0,002	1,0

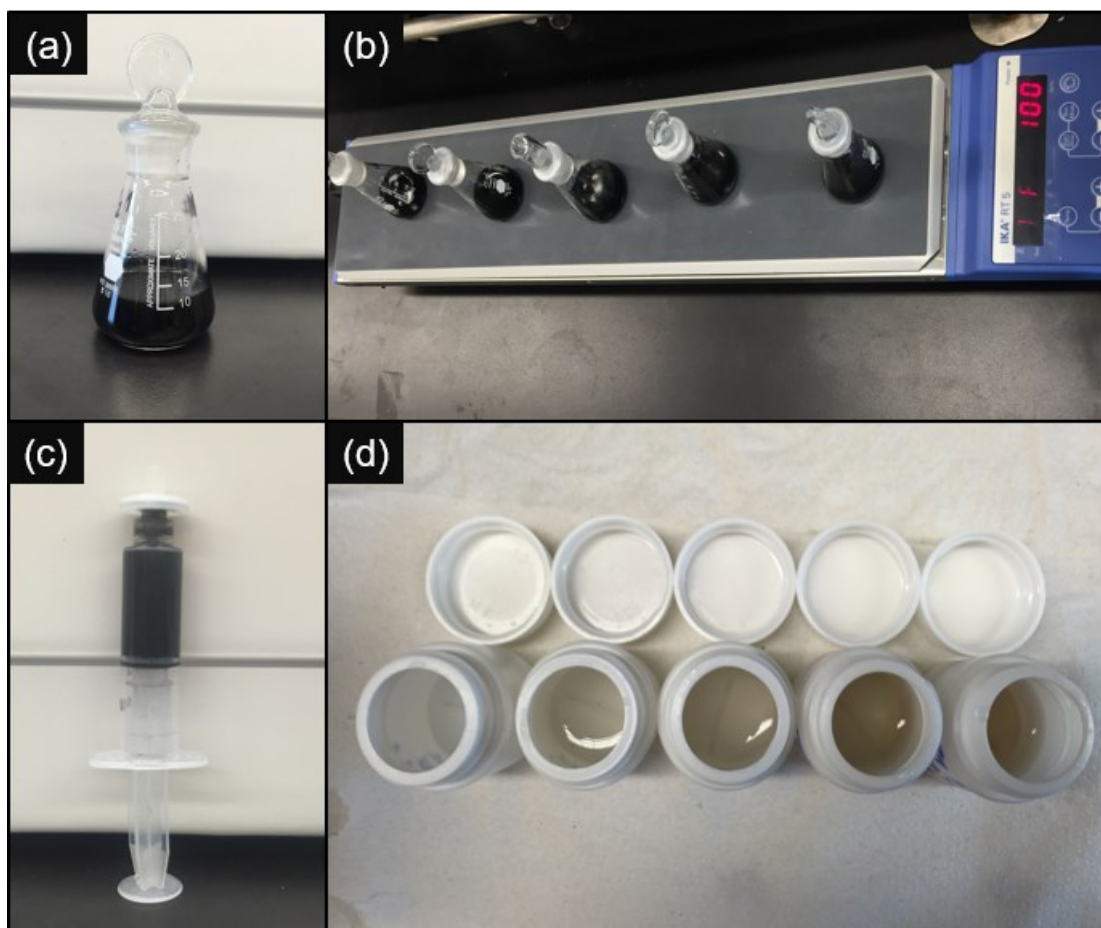


Figura 27. Procedimiento de las pruebas de adsorción: (a) Preparación de las muestras; (b) Agitación por 48 h; (c) Filtro jeringa de polietersulfona; (d) Muestras listas para ser analizadas